Ueber
die Amidine der Kohlensäure.

Als

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt von der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München.

Vorgelegt von

Richard Löwenthal
aus Schwerin in Mecklenburg.

München, 1883.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber
die Amidine der Kohlensäure.

Als

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt von der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München.

Vorgelegt von

Richard Löwenthal

aus Schwerin in Mecklenburg.

München, 1883.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0164

I.

Theoretischer Theil.

Wenn man die Entwickelung der organiſchen Chemie betrachtet, ſo kann man leicht die Beobachtung machen, daſs unſere Kenntniſse der Sauerſtoffverbindungen, beſonders in der Fettreihe, meiſt älter ſind, als die der entſprechenden des Stickſtoffs.

Während zum Beiſpiel der Aethylalkohol, ein Oxyd des Aethans, ſchon dem Arnold von Villanova (zu Montpellier um 1300) bekannt war und der deutſche Arzt Valerus Cordus 1540 den gewöhnlichen Aether, ein anderes Oxyd des Aethans, als »oleum vini dulce« beſchrieb, und der Methylalkohol, ein Oxyd des einfachſten Kohlenwaſſerſtoffs, des Methans, im Jahre 1812 aufgefunden wurde, ſind die entſprechenden Ammoniakderivate, das Aethyl- und Methylamin u. a. m., erſt im Jahre 1849 (von Wurtz und faſt gleichzeitig von A. W. Hofmann) entdeckt. Andere correſpondirende Stickſtoffverbindungen ſind bekanntlich noch viel ſpäter dargeſtellt. In der aromatiſchen Reihe liegt die Sache zwar vielfach anders, da die leicht zu gewinnenden Nitrokörper und Amine häufig Ausgangspunkte für die Darſtellung der übrigen Derivate ſind; es finden ſich jedoch auch hier analoge Fälle, z. B. die Auffindung des Anthramins nach und aus dem Anthrol. Betrachten wir weiter die höher oxydirten Kohlenwaſſerſtoffe, die Säuren, ſo finden wir die Eſſigſäure ſchon bei Moſes erwähnt und begegnen ihr

in der ganzen Weltgeſchichte; die Ameiſenſäure wurde zuerſt von Way 1670 dargeſtellt und 1749 von Marggraf näher unterſucht; die Oxalſäure wurde 1773 zuerſt von Savary erwähnt und 2 Jahre ſpäter beſtimmte Lavoiſier die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure, welche ſchon im 17. Jahrhundert von van Helmont als eigenthümliches Gas erkannt war. Das derſelben entſprechende Monamid iſt im freien Zuſtande noch nicht bekannt; das Diamid, der Harnſtoff oder Carbamid, wurde allerdings ſchon 1773 aufgefunden, aber erſt 1799 rein und 1828 ſynthetiſch dargeſtellt. Die Gewinnung eines Tri- oder Tetramides der vierbaſiſchen Kohlenſäure iſt ebenſo wenig möglich geweſen, wie die dieſer Verbindung in freiem Zuſtande ſelbſt. Das Oxamid wurde faſt ein halbes Jahrhundert ſpäter entdeckt (1817 von Bauhof), als die entſprechende Säure. Das Acetamid ſtellten Dumas, Malagutti und Leblanc zuerſt 1847[1]) dar und das Formamid fand A. W. Hofmann ſogar erſt 1863 auf.[2])

Aufser dieſen Amiden iſt noch eine groſse Zahl anderer ſtickſtoffhaltiger und theilweiſe ſtickſtoffreicherer Derivate der Säuren möglich. Die jüngſte Zeit hat unſere Kenntniſse einer Klaſſe derſelben ſehr vermehrt. Wird das Sauerſtoffatom der Amide durch die Imidgruppe NH erſetzt, ſo reſultiren neue Körper, die Amidine. Dieſe Gruppe von Derivaten iſt in den letzten Jahren von Wallach und ſeinen Schülern[3]) genauer ſtudirt und hat eigentlich erſt durch ihn eine wichtigere Stellung in der Chemie erhalten. Er hat ſich faſt ausſchlieſslich mit den Amidinen beſchäftigt, die von den Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$ und $C_n H_{2n-2} O_4$ abſtammen und ſich begnügt, darauf hinzuweiſen, daſs das ſchon länger und gründlich ge-

---

[1]) Dumas, Malagutti, Leblanc, Compt. rend. XXV, 657.

[2]) A. W. Hofmann, Jahresberichte etc. 1863, 319.

[3]) O. Wallach etc. Berichte deutſch. chem. Ges. VIII, 299 u. folg. ſowie Liebigs Ann. 184, 1 u. folg.

kannte Guanidin das Amidin der Kohlenſäure iſt. Es ſei mir deshalb geſtattet, von dieſem Geſichtspunkte aus das Guanidin zu betrachten. Daran ſoll ſich eine Beſprechung einiger anderer Amidine, entſtanden durch Addition von Cyan an ſubſtituirte Guanidine, ſchlieſsen, die man, wie Bernthſen[1]) zuerſt bemerkt hat, auch als Amidine zweibaſiſcher Säuren betrachten kann. Der experimentelle Theil dieſer Abhandlung verknüpft die 2 Gegenſtände.

A. Die Amidine im Allgemeinen.

In ſeiner erſten gröfsern Abhandlung über dieſen Gegenſtand[2]) gibt Wallach die Definition: »Die Amidine ſind Säureamide, in welchen der Sauerſtoff des Amids durch die zweiwerthige Gruppe $(NR)^{II}$ vertreten wird.« Will man dieſe ſelbſtſtändige Körperklaſſe unabhängig von andern definiren, ſo kann man ſagen: »Die Amidine ſind Baſen, characteriſirt durch die zweiwerthige Imidgruppe $(NH)^{II}$ und die einwerthige Amidgruppe $(NH_2)^{I}$, welche mit ihren 3 ungeſättigten Affinitäten an ein gemeinſames Kohlenſtoffatom gebunden ſind, deſſen letzte Valenz ein einwerthiges Radical hält. Sie haben daher die gemeinſame Formel $C{=}NR^{II}(R_I)(NR^{III}R^{IV})$ wo R_I, R_{II}, R_{III} und R_{IV} das gleiche oder verſchiedene einfache oder zuſammengeſetzte Radicale bedeuten.«

Dieſe Erklärung iſt inhaltlich mit der von Wallach identiſch und läſst Raum für alle verſchiedenen Arten von Amidinen. Sind z. B. R_I, R_{II}, R_{III} und $R_{IV} = H$, ſo ſtellen ſie den einfachſten Repräſentanten dieſer Klaſſe das Methenyl- oder Formamidin $HC(NH)(NH_2)$ dar.[3]) Iſt c. p. $R_I = CH_3$, ſo haben wir eines der zuerſt aufgefundenen Glieder dieſer

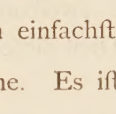
---

[1]) Bernthſen, Liebigs Ann. 184, 337.

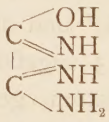
[2]) O. Wallach, Liebigs Ann. 184, 121.

[3]) Gautier, Zeitſchr. für Chemie 1867, 659.

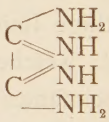
Verbindungsarten vor uns, das 1857 von Strecker entdeckte und auch bezüglich ſeiner Conſtitution annähernd erkannte Acediamin (reſp. Aethenyl- oder Acetamidin) $CH_3\,C\,(NH)\,(NH_2)$.[1]) Denken wir uns aber c. p. R_I gleich dem Amidinreſt $C\,(NH)\,(NH_2)$, ſo haben wir das zur Zeit noch nicht dargeſtellte Oxamidin



den einfachſten Vertreter der Amidine der Oxalſäure-reihe. Es iſt durchaus nicht unmöglich, daſs dieſer Körper — analog dem ſpäter zu erwähnenden Cyananilin — bei der Behandlung von Ammoniak mit Cyangas entſteht und bisher in Folge leichter Veränderlichkeit noch nicht iſolirt iſt. Jedenfalls zeigt die muthmaſsliche Stuctur des von Wöhler entdeckten Hydrazulmoxins und beſonders des Hydrazulmins unverkennbare Beziehungen zum hypothetiſchen Oxamidin:



$(CN)_2$ Hydrazulmoxin;



$(CN)_2$ Hydrazulmin.[2])

In den allerjüngſten Tagen hat A. Pinner[3]) die Gewinnung des Oxamidins aus dem Oximidoäther und Ammoniak in Ausſicht geſtellt, nachdem er das höhere Homologe desſelben, das Succinamidin $\{CH_2\,C\,(NH)\,(NH_2)\}_2$ auf dieſem Wege gewonnen. Dieſer Gruppe gehören, wie ſchon angedeutet, das 1848 von A. W. Hofmann aufgefundene Cyananilin oder Diphenyloxamidin[4]) $\{C\,(NH)\,(NHC_6H_5)\}_2$ und die analogen Derivate des Toluidin und Cumidin, auch das Cyanbenzylamin von Strakoſch[5]) u. A. m. (s. u.) an.

---

[1]) Strecker, Liebigs Ann. 103, 328.

[2]) Jacobſen und Emmerling, Berichte deutſch. chem. Geſ. IV. 949.

[3]) A. Pinner ib. XVI. 359.

[4]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 66, 129.

[5]) Strakoſch, Berichte deutſch. chem. Geſ. V. 693.

Iſt aber in jener oben gegebenen allgemeinen Amidinformel $R_I = NH_2$ und die übrigen Radicale = H, ſo haben wir das einfache Guanidin $C(NH_2)_2(NH)$ (s. u.) Alle Waſſerſtoffatome in dieſer Formel können (wie auch in den oben beſprochenen Amidinen) durch einwerthige Radicale ſämmtlich oder zum Theil erſetzt ſein, und ſo reſultirt eine groſse Zahl von Derivaten, von denen eine nicht unbeträchtliche bekannt iſt. Beſonders ſind faſt für jede einzelne Klaſſe von Abkömmlingen des Guanidins Vertreter dargeſtellt.

Die allgemeine Amidinformel läſst noch eine Reihe von Körpern vorausſehen, auf die auch andere Erwägungen führen. Wie man die Kohlenſäure als Oxyameiſenſäure auffaſſen kann, darf man die (hypothetiſche) Carbaminſäure auch als Amidoameiſenſäure[1]) und das Guanidin als deren Amidin betrachten. Ebenſo wie man ſich nun Homologe der Ameiſenſäure, der Oxy- und Amidoameiſenſäure denken oder darſtellen kann, darf man auch Homologe dieſes Amidins erwarten; es wären dies die Amidine der Amidoſäuren oder Alanine. Bei der Bedeutung, die einerſeits das Guanidin, andererſeits die Alanine für die phyſiologiſche Chemie beſitzen, iſt dieſen Körpern eine intereſſante Seite von vornherein gewiſs nicht abzuſprechen, wenngleich ſie ſich ſchon dadurch vom Guanidin unterſcheiden würden, daſs die beiden Amidogruppen nicht wie in dieſem an dasſelbe Kohlenſtoffatom gebunden ſind. Bekannt ſind zur Zeit noch keine Repräſentanten derſelben. Ihr Zuſammenhang mit den Amidinen im Allgemeinen und den Guanidinen im Beſondern ergibt ſich aus folgenden Formeln:

$\diagup R_I$	$\diagup NR_V\,R_{VI}$	$\diagup (CH_2)_n\,NR_V\,R_{VI}$
$C{=}NR_{II}$	$C{=}NR_{II}$	$C{=}NR_{II}$
$\diagdown NR_{III}\,R_{IV}$	$\diagdown NR_{III}\,R_{IV}$	$\diagdown NR_{III}R_{IV}$
Amidine;	Guanidine;	Amidine der Alanine.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daſs an die Stelle der Gruppe $(CH_2)_n$ auch ein zweiwerthiger aromatiſcher Reſt treten

[1]) cf. Erlenmeyer, Lehrbuch p. 188.

kann, ſo daſs z. B. das Amidin der Anthranilſäure: $C(C_6H_4NH_2)(NH)(NH_2)$ Anthranilamidin entſtände.

Nach dem allgemeinen Amidinſchema iſt noch eine eigenthümliche Klaſſe von Verbindungen zuſammengeſetzt; die Anhydrobaſen von Hobrecker und Hübner. Erſterer fand ſie auf[1]) durch Reduction der Nitracetamidverbindungen in der Abſicht, Analoga der von A. W. Hofmann einige Jahre früher aus Säuren und Aminen vermittelſt Phosphorchlorür erhaltenen Amidine — der ſog. Aethenylbaſen — zu gewinnen. Die entſtehenden Diamidoverbindungen, deren eine Amidgruppe einen Säurereſt enthält, gehen durch Waſſeraustritt in Amidine über; $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH\,CO\,CH_3\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH\\N\end{cases}C\,CH_3$ (wobei unentſchieden bleibt, ob die Waſſerſtoffatome vom ſelben Stickſtoffatome oder von verſchiedenen genommen werden.) Dieſe Verbindungen ſind beſonders von Hübner und ſeinen Schülern[2]) näher unterſucht. Dieſer hat vor Allem die wichtige Thatſache feſtgeſtellt, daſs nur Ortho-, nicht Meta- oder Paradiamidokörper dieſer Condenſation fähig ſind. Auch Ladenburg[3]) hat ſich mit ihnen beſchäftigt. Sie unterſcheiden ſich von den gewöhnlichen Amidinen dadurch, daſs die beiden Stickſtoffatome an das gleiche Radical gebunden ſind. In Folge deſſen iſt auch ihr chemiſches Verhalten weſentlich anders, als das der gewöhnlichen Amidine.

Ich will jedoch dieſe Gedanken nicht weiter ausſpinnen und von der Conſtitution der Amidine zu deren Eigenſchaften übergehen. Die Amidine zeichnen ſich gerade nicht durch eine beſondere Fähigkeit aus, durch Umſetzungen in andere Körperklaſſen überzugehen. Ihre tiefgreifenden Veränderungen ſind faſt nur Rückbildungen der Körper, aus denen ſie entſtanden ſind; ich möchte faſt ſagen, ſie bilden den Schluſsſtein einer Reihe von Reactionen.

---

[1]) Hobrecker, Berichte deutſch. chem. Geſ. V. 920.
[2]) Hübner, ib. VI und folg. und Liebigs Ann. 208 u. folg.
[3]) Ladenburg, Berichte deutſch. chem. Geſ. VIII u. folg.

RCN (Nitril)

$RCONH_2$ (Amid) $RCSNH_2$ (Thiamid)

$RC(NH)NH_2$ (Amidin).

Diefe beiden hier angedeuteten Wege vom Nitril über die beiden verfchiedenen Amide zum Amidin kann man vorwärts und rückwärts experimentell durchlaufen. Damit ift aber die Reactionsfähigkeit der Letzteren im Wefentlichen erfchöpft. Im Uebrigen kann faft nur noch ihr Wafferftoff fubftituirt werden durch einfache oder zufammengefetzte Radicale.

Schon direct aus dem Nitril und Ammoniak kann der Theorie nach ein Amidin entftehen, und in einzelnen Fällen ift eine folche Darftellung durchgeführt. Vielleicht kann man die Entftehung des einfachften Amidins, des Formamidins (l. c.) aus Blaufäurehydrochlorat und Alkohol dem entfprechend auffaffen.

1) $2\,CNH,HCl + 2\,C_2H_5(OH) = CHO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl + CNH + NH_4Cl$.

2) $CNH + NH_4Cl = HC(NH)(NH_2),HCl$.

Auch die Darftellung des Propionamidin von Pinner und Klein[1]) fcheint fo ihre Erklärung zu finden:

$$C_2H_5CN + NH_3 = C_2H_5C(NH)(NH_2).$$

Intereffant ift ferner die ganz analoge Bildung des Ifuret, welches ein hydroxylirtes Amidin ift. Es entfteht durch Vereinigung von Blaufäure und Hydroxylamin[2]):

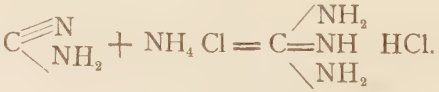
$$CNH + NH_2(OH) = HC(NH)NH(OH).$$

Jedoch ift diefer Weg für die Darftellung von Amidinen der Formel RCN_2H_3 (wo R ein organifches Radical bedeutet) nur mit geringem Erfolge befchritten, weil die gefuchten Körper bei der Ifolirung leicht zerfallen. Wir haben aber fo verfchiedene fubftituirte Amidine erhalten. Nach Bernthfen[3]) entftehen beim Erhitzen von Acetonitril mit falzfaurem Anilin die Chlorhydrate des Aethenylphenyl- und des Aethenyldiphenyl-

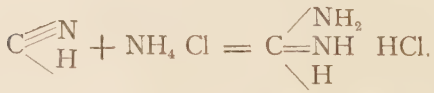
[1]) Pinner und Klein, Berichte deutfch. chem. Gef. XI, 1484.
[2]) Loffen und Schieferdecker, Liebigs Ann. 166, 295.
[3]) Bernthfen ib. 184, 338—365.

amidin und analog vermittelſt Toluidin das Aethenylditolylamidin. Benzonitril liefert entſprechend behandelt Mono- und Diphenylbezenylamidin, ſo wie die homologen Tolylverbindungen, während Benzylcyanid mit ſalzſaurem Anilin, reſp. Toluidin ſalzſaures Phenyl-, reſp. Tolylacetmonotolylamidin giebt. Derſelbe Forſcher hat gezeigt,[1]) daſs ſich Acetonitril und Benzonitril mit Diphenylamin zu Aethenyl- bez. Benzenyliſodiphenylamidin vereinigen, welche unter den oben angeführten Körpern Iſomere finden. Dieſe Reaction, welche erſt in den letzten Jahren für die Darſtellung der Amidine einbaſiſcher Säuren angewandt iſt, hat ſchon ſeit 15 Jahren zur Syntheſe des einfachen Guanidins und ſeiner Subſtitutionsderivate gedient und die Brauchbarkeit für dieſe hat dazu geführt, ihre Verwendbarkeit für jene zu prüfen,[2]) nachdem ſchon früher H. Wichelhaus[3]) dieſen Gedanken ausgeſprochen hatte.

Schon 1868 zeigte E. Erlenmeyer,[4]) nachdem unter Anderen 7 Jahre vorher Strecker aus Cyanamid und Glycocoll Glycocyamin gewonnen hatte,[5]) daſs beim Erhitzen von Cyanamid mit Salmiak Guanidinchlorhydrat entſtände. Die Analogie der Reaction ſpringt in die Augen:



Guanidin



Formamidin.

Durch Anwendung organiſcher Baſen ſtatt des Ammoniaks einerſeits und ſubſtituirter Cyanamide [der Formel $C\equiv N$ (NRH)]

[1]) Bernthſen, Liebigs Ann. 192, 1—29.

[2]) Bernthſen ib. 184, 338.

[3]) Wichelhaus, Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 4.

[4]) Erlenmeyer, Liebigs Ann. 146, 258.

[5]) Strecker, Compt. rend. 52, 1210.

andererfeits find nach diefer Methode manche Guanidine dargeftellt, von denen einige für die phyfiologifche Chemie von hervorragendem Intereffe find. (Die Neigung der fubftituirten Cyanamide, fich — unter Verluft ihrer Reactionsfähigkeit — zu polymerifiren, hindert allerdings vielfach die Ausführung diefer Reaction). Diefer Gegenftand wird unten ausführlicher behandelt.

Die Darftellung der Oxamidine (pag. 33) ift ebenfalls eine einfache Anwendung diefer Methode. Das Nitril der Oxalfäure geht die ganz analoge Umfetzung mit dem Ammoniak, refp. Aminen ein.

Wie fchon gefagt, können die Amidine auch indirect aus den Nitrilen dargeftellt werden auf dem Umwege über die Amide fowohl, wie über die Thiamide.

Schon vor 18 Jahren hat A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf fubftituirte Amide (bef. Acetanilid) in Gegenwart von Anilin, Toluidin, Naphtylamin oder Diphenylamin eine Anzahl von Amidinen erhalten, die unter dem Namen der Hofmann'fchen Aethenylbafen befchrieben werden. Der Entdecker erkannte fofort, dafs fie in diefelbe Klaffe, wie Streckers Acediamin gehörten.

Schon früher hat Gerhardt,[2]) der fo manches Gebiet flüchtig berührt und darauf fruchtbringende Saat gepflanzt hat, aus den Amiden Amidine dargeftellt und dadurch die Amidine einbafifcher Säuren überhaupt entdeckt. Diefe Unterfuchung hat neuerdings O. Wallach[3]) mit grofsem Erfolge aufgenommen. Die betr. Arbeiten find fehr umfangreich und fcheinen noch nicht zur Hälfte beendet zu fein.

Werden nämlich Säureamide mit Phosphorpentachlorid behandelt, fo wird, wie Gerhardt zuerft behauptete und Wallach

[1]) A. W. Hofmann, Berl. acad. Berichte 1865, 649; und Zeitfchr. für Chemie 1866, 161.

[2]) Gerhardt, Liebigs Ann. 108, 214.

[3]) Wallach, ib. 184, 83.

(l. c.) bewies, deren Sauerſtoff (Ketonſauerſtoff) durch 2 Atome Chlor erſetzt. Es entſtehen ſo Amidchloride, welche leicht durch Verluſt von 1 Mol. HCl in Imidchloride übergehen. Durch weitere Abſpaltung eines Molecül Salzſäure entſtehen daraus die entſprechenden Nitrile:

$$RCO\,NH_2 + PCl_5 = POCl_3 + RCCl_2\,NH_2. \text{ (Amidchloride.)}$$

$$RCCl_2\,NH_2 - HCl = RCCl\,NH \text{ (Imidchloride.)}$$

$$RCCl\,NH - HCl = RCN. \text{ (Nitrile).}$$

Für uns kommen die Modificationen nicht in Betracht, die bei ſubſtituirten Amiden ſtattfinden. Wirken auf die Imidchloride Ammoniak oder Aminbaſen ein, ſo ſpalten ſich das Chloratom und ein Amidwaſſerſtoffatom der zweiten Baſe zuſammen ab, und der Reſt vereinigt ſich:

$$RCCl\,NH + NH_2H = RC\begin{matrix}{\diagup\!\!\!\diagup}NH\\ -NH_2\end{matrix}, HCl.$$

Die Amidchloride ſpalten bei gleicher Behandlung vorher 1 Mol. HCl ab und verhalten ſich dann ebenſo:

$$RCCl_2\,NH_2 + 2\,NH_3 = NH_4\,Cl + RC\begin{matrix}{\diagup\!\!\!\diagup}NH\\ -NH_2\end{matrix}, HCl.$$

Auf dieſem Wege ſind bis jetzt noch keine Guanidine dargeſtellt. Die Reaction kann analog, kann jedoch auch ganz anders verlaufen. Es können nemlich erſtens Imidchloride entſtehen, die ſich ganz wie eben beſchrieben verhalten:

$$\text{I. } CO(NH_2)_2 + PCl_5 = CCl_2(NH_2)_2 + POCl_3.$$

$$CCl_2(NH_2)_2 - HCl = CCl(NH)(NH_2).$$

$$CCl(NH)(NH_2) + NH_3 = C(NH_2)(NH)(NH)_2, HCl.$$

Es können aber in zweierlei Art aus dem Amidchlorid 2 Molecüle Salzſäure austreten und dadurch entweder Cyanamide[1]) oder Carbimide entſtehen:

$$\text{IIa. } CCl_2(NH_2)_2 - 2\,HCl = C\overset{\equiv}{\underline{\quad}}NH_2$$

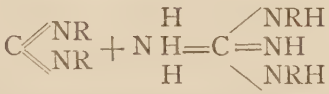
$$\text{IIb. } CCl_2(NH_2)_2 - 2\,HCl = C\equiv(NH)_2.$$

Jedoch iſt leicht zu erkennen, daſs die ſymmetriſchen di-

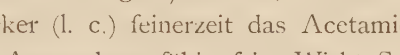
[1]) Vergl. Wallach Berichte deutſch. chem. Geſ. XIV, 736. Einwirkung von PCl_5 auf Iſodiäthyloxamid, Bildung des Diäthylcarbamincyanid.

subſtituirten Harnſtoffe keine Cyanamide und die triſubſtituirten weder dieſe noch Carbimide bilden können, da ihnen die nöthigen typiſchen Waſſerſtoffatome fehlen.

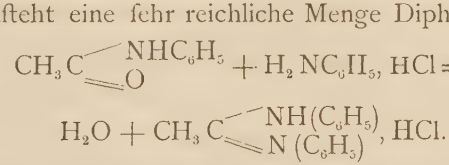
Das Verhalten der Cyanamide iſt bereits erwähnt. Wir kennen auch Carbimide. Sie können noch 1 Mol. Ammoniak oder Amin (u. A. m.) aufnehmen und dadurch in Guanidine übergehen:



In neueſter Zeit hat Wallach den Umweg über die Amide weſentlich verkürzt. Er zeigte[1]) erſtens, daſs die Reaction, durch welche Strecker (l. c.) ſeinerzeit das Acetamidin gefunden, allgemeinerer Anwendung fähig ſei. Wirkt Salzſäure in der Hitze auf einfache oder ſubſtituirte Säureamide, ſo entſtehen folgendermaſſen Amidine:



An derſelben Stelle zeigt er weiter, dass die Salzsäure überflüſſig iſt. Beim Erhitzen von Acetanilid mit Anilinchlorhydrat entſteht eine ſehr reichliche Menge Diphenylacetamidin.



Bei meinen Bemühungen, monoſubſtituirte Guanidine zu gewinnen, hätte ich gern verſucht, ſolche aus dem Carbamid und Aminen auf einem der angedeuteten Wege darzuſtellen. Ich habe aber nicht gewagt, die wohlgegründeten und gewahrten Rechte des Herrn Wallach zu verletzen.

Während die Beziehungen der einbaſiſchen Säureamide zu ihren Amidinen weit genauer ſtudirt ſind, als bei den betr. Derivaten der Kohlenſäure, ſo iſt für die Thiamide das Ge-

[1]) Wallach, Berichte deutſch. chem. Geſ. XV, 208.

gentheil der Fall. Die Kenntniſſe, welche wir über die Thiamide der Fettſäurereihe beſitzen, ſind aus Analogien mit denen der Kohlenſäure, den Thioharnſtoffen, abgeleitet. Gleichzeitig und in demſelben Laboratorium iſt die Darſtellung von Amidinen einbaſiſcher Säuren aus ihren Amiden und ihren Thiamiden aufgefunden. Das Verdienſt der letztern Entdeckung gebührt Bernthsen.[1])

Wie eben angedeutet, kennen wir ſchon ſeit längerer Zeit die Umwandlungen der Thioharnſtoffe, als die der Thiamide einbaſiſcher Säuren, und durch jene iſt auch der Mechanismus der Reaction aufgeklärt. Entſchwefelt man Thioharnſtoffe (reſp. Thiamide überhaupt) unter den geeigneten Bedingungen, ſo entſtehen gewöhnliche Harnſtoffe oder Guanidine (reſp. Amide oder Amidine). Der Schwefel wird hier nicht einfach gegen Sauerſtoff oder den Imidreſt (NH)'' ausgetauſcht, wie man zuerſt annahm. W. Weith[2]) wies nach, daſs der Proceſs in mehreren Phaſen verliefe. Durch Entſchwefelung des Sulfocarbanilid in einem waſſerfreien Löſungsmittel, dem Benzol, erhielt er den nach ſeiner Structur von ihm Carbodiphenylimid

$$C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\\ \diagdown N(C_6H_5)\end{matrix}$$

benannten Körper, der leicht Waſſer, Schwefelwaſſerſtoff, Ammoniak und Amine aufnahm, ſo daſs Diphenylharnſtoff, bezw. -Sulfoharnſtoff, -Guanidin u. ſ. w. entſtanden. Dadurch war erwiesen, daſs die Entſchwefelung in folgender Weiſe vor ſich ging:

$$1)\ C\begin{matrix}NH(C_6H_5)\\ \| S\\ NH(C_6H_5)\end{matrix} + HgO = C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\\ \diagdown N(C_6H_5)\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

$$2)\ C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\\ \diagdown N(C_6H_5)\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ O\\ H\end{matrix} = C\begin{matrix}\diagup NH(C_6H_5)\\ = O\\ \diagdown NH(C_6H_5)\end{matrix} \quad \text{u. ſ. w.}$$

Daher erklärt ſich auch, weshalb die monoſubſtituirten Thioharnſtoffe ſo viel ſchwieriger in Guanidine übergeführt werden

[1]) Bernthſen, Liebigs Ann. 184, 290 u. 321.

[2]) Weith, Berichte deutſch. chem. Geſ. VII, 10.

können, als die diſubſtituirten. Erſtere verlieren bei der Entſchwefelung die Waſſerſtoffatome aus derſelben Amidgruppe[1]) und gehen dadurch in die wenig reactionsfähigen Cyanamide über:

$$C\begin{cases} NH_2 \\ =S \\ NHR \end{cases} = C\begin{cases} \equiv N \\ NHR \end{cases} + H_2S,$$

während die Letzteren die zu Umſetzungen äuſserſt geneigten Carbimide bilden.[2]) Daſs die Thiamide einbaſiſcher Säuren ſich hier ganz analog verhalten, geht aus der citirten Arbeit von Bernthsen mit Sicherheit hervor, wenngleich er es nicht ausgeſprochen hat. Bei der Entſchwefelung von Phenylacetothiamid mit Queckſilberoxyd in Gegenwart von Ammoniak, entſtand nicht Phenylacetamidin, ſondern Phenylacetonitril (Benzylcyanid). Dieſes reagirt nicht mehr mit Ammoniak (cf. die ſubſtituirten Cyanamide). Der Prozeſs war alſo nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_7C\begin{cases} = S \\ - NH_2 \end{cases} = C_7H_7C \equiv N + H_2S.$$

Wurde ſtatt des Queckſilberoxyd das Chlorid angewandt, ſo entſtand das Amidin; aber Bernthſen giebt ſelbſt zu, daſs eine intermediäre Bildung von $NHgCl_2$ die Urſache ſein könnte:

$$C_7H_7C\begin{cases} = S \\ NH_2 \end{cases} + {}^{Hg}NH, HCl = C_7H_7C\begin{cases} = NH \\ NH_2 \end{cases}, HCl + HgS.$$

Uebrigens entſtehen ſubſtituirte Amidine einbaſiſcher Säuren der Formel $RC(N_2RH_2)$ und $RC(N_2R_2H)$ auch durch directe Einwirkung von Aminen auf Thiamide,[3])

Wie ſchon auf Seite 9 angedeutet wurde, vollzieht ſich, noch leichter als ihre Entſtehung aus Amiden und Thiamiden, die Rückbildung der Amidine in dieſe.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berichte deutſch. chem. Geſ. II, 600.

[2]) Auch der einfache Sulfoharnſtoff CSN_2H_4 verliert bei der Entschwefelung die Waſſerſtoffatome aus demſelben Amidflügel (vorausgeſetzt, daſs Cyanamid $CN(NH_2)$ und nicht Carbodiimid $C(NH)_2$ ſei).

[3]) Bernthſen, Liebigs Ann. 184, 342.

Es ist bekannt, dass Strecker das Acediamin nicht aus seinen Salzen isoliren konnte, weil es sich sofort in Essigsäure und Ammoniak zersetzte. Die Imidgruppe wurde durch Sauerstoff substituirt (und das Amid weiter verseift):

$$CH_3\,C(NH)(NH_2) + 2\,H_2O = CH_3\,CONH_2 + NH_3 + H_2O = CH_3\,CO_2H + 2\,NH_3.$$

Auch Gautier berichtet (l. c.), dass Formamidin mit Kali sich in Ameisensäure und Ammoniak spalte.

Diese Umsetzung ist mehr oder minder leicht ganz allgemein durchführbar. Phenylacetamidin wird zum Beispiel schon durch Wasser in der Kälte in Phenylacetamid und Ammoniak zersetzt. Ohne noch andere Belege anzuführen, will ich nur bemerken, dass Wallach diesen Vorgang nicht als einfache Substitution auffasst. Nach ihm nimmt das Amidin erst 1 Mol. H_2O auf und spaltet darauf 1 Mol. NH_3 ab:

$$R\,C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} = RC\begin{matrix}-NH_2\\-OH\\-NH_2\end{matrix} = RC\begin{matrix}-NH_2\\=O\end{matrix} + NH_3.$$

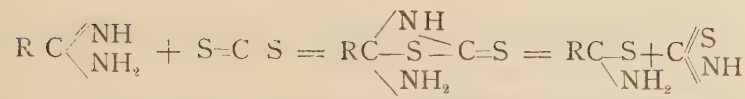
Wie ich an anderer Stelle auszuführen habe, verhält sich das Guanidin ganz analog, indem es bei geeigneter Behandlung in sein Amidin, den Harnstoff, übergeht.

Die Rückbildung der Thiamide einbasischer Säuren aus ihren Amidinen — in der Guanidinreihe schon länger bekannt, hat A. Bernthsen[1]) vor kurzem auch zum Gegenstand einer erfolgreichen Untersuchung gemacht. Zunächst weist er nach, dass das geschwefelte Wasser, dem wirklichen Wasser analog, die Amidine in die Thiamide überführt:

$$R\,C\,(NH)\,(NH_2) + H_2\,S = R\,CS\,NH_2 + NH_3.$$

Durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff beweist er ausser der Constitution der in Angriff genommenen Amidine — dass diese Reaction am besten durch intermediäre Entstehung von additionellen Producten zu erklären ist. Die Umsetzung liefert neben dem Thiamid noch Rhodanwasserstoff. Folgendes Schema erklärt dies:

[1]) Bernthsen, Liebigs Ann. 192, p. 1 u. 29 u. folg.



Das Isomere der Rhodanwasserstoffsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Statt dessen entsteht diese selbst durch Umlagerung CS (NH) = CN (SH).

Es bleibt mir noch übrig, die bisher nicht erwähnten, wichtigsten Bildungsmethoden der Amidine kurz anzuführen (einige derselben nennt auch Wallach l. c.). Man kann dieselben aus einem gemeinsamen Gesichtspunkte auffassen: Die Reaction besteht darin, dass der sämmtliche Stickstoff der Ammoniakreste auf dem Wege der Substitution von Atomen oder Atomgruppen an Kohlenstoff gekettet wird.

Schon Limpricht berichtet gelegentlich seiner Untersuchung von Chlorsubstitutionsderivaten des Toluol,[1]) dass er durch Einwirkung von Aminbasen auf Benzotrichlorid Körper erhalten habe, die wir heute als Amidine betrachten. Gleichzeitig, aber unabhängig von ihm und speciell bei der Darstellung von Amidinen ist A. W. Hofmann[2]) der Reaction auf den Grund gegangen. Er wandte möglichst einfache Materialien an und gelangte dadurch auch zu einfachen Produkten und erreichte die beabsichtigte Darstellung des Guanidins. Die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrachlorkohlenstoff lieferte vermuthlich Guanidin, wenngleich sich dasselbe nicht nachweisen liess. Jedoch konnten Bolas und Groves[3]) dasselbe in Substanz, wenn auch in geringer Menge gewinnen, als sie statt des chlorirten den bromirten Kohlenstoff anwandten. Mit Leichtigkeit wurde dasselbe durch Erhitzen von Chlorpikrin mit Ammoniak[4]) erhalten:

$$CCl_3 NO_2 + 3\,NH_3 = C(NH)(NH_2)_2 + 3\,HCl + NO_2 H.$$

[1]) Limpricht, Liebigs Ann. 133 u. 135 u. 139.

[2]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 139, 107.

[3]) Bolas u. Groves, Liebigs Ann. 160, 174.

[4]) A. W. Hofmann, Berichte deutsch. chem. Ges. I, 145.

Ganz analog wurde aus dem Orthokohlenſäureäther und Ammoniak (l. c.) Guanidin gewonnen:

$$C(OC_2H_5)_4 + 3\,NH_3 + H_2O = C(NH)(NH_2)_2, H_2O + 4\,C_2H_6O.$$

Auch die von Steiner gelehrte Darſtellung aus Knallqueckſilber und Ammoniak[1]) dürfte hieher gehören:

$$C\begin{cases} NO_2 \\ Hg \\ CN \end{cases} + \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} = C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} + \ldots\ldots \text{ etc.}$$

ebenſo Bouchardats Reaction von Phosgen und Ammoniak[2])

$$CO\,Cl_2 + 4\,NH_3 = C(NH)(NH_2)_2\,HCl + NH_4\,Cl + H_2O.$$

Auſser der oben erwähnten Arbeit von Limpricht haben uns aber auch noch andere die analoge Darſtellung der Amidine einbaſiſcher Säuren gelehrt. Wie die Guanidine ein Kohlenſtoffatom enthalten, deſſen vier Valenzen durch Stickſtoff geſättigt, während das entſprechende Kohlenſtoffatom dieſer Amidine nur mittelſt dreier Werthigkeiten mit Stickſtoff verbunden iſt, ſo werden jene aus vierfach, dieſe aus dreifach ſubſtituirten Methanen gewonnen. Während Guanidin aus Tetrachlorkohlenſtoff, Nitroform und Orthokohlenſäureäther erhalten wurde, lieferten Chloroform und Orthoameiſenſäureäther Amidine einbaſiſcher Säuren. A. W. Hofmann[3]) erreichte die Bildung des Formyldiphenyldiamin (Diphenylmethenylamidin) aus Chloroform und Anilin und H. Wichelhaus die des Methenyldiacetylamidin aus Orthoameiſenſäureäther und Acetamid[4]):

$$HCCl_3 + 2\,C_6H_7N = HC(NC_6H_5)(NHC_6H_5) + 3\,HCl.$$

$$HC(OC_2H_5)_3 + 2\,C_2H_5ON = HC(NC_2H_3O)(NHC_2H_3O) + 3\,C_2H_6O.$$

Hieher gehören auch noch die Bildung von Methenyldiphenylamidin von Weith[5]) durch Deſtillation von Ameiſenſäure

---

[1]) Steiner, Berichte deutſch. chem. Geſ. VIII. 518.

[2]) Bouchardat, Liebigs Ann. 154, 354.

[3]) A. W. Hofmann, Jahresberichte etc. 1858, 354.

[4]) Wichelhaus, Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 2.

[5]) Weith, ib. IX, 458.

und Anilin: $HC\begin{matrix}O\\(OH)\end{matrix} + \begin{matrix}H_2NC_6H_5\\HNHC_6H_5\end{matrix} = HC\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_6H_5H\end{matrix} + 2H_2O$

und die von Ladenburg[1]) bewerkſtelligte einer Anhydrobaſe (s. o.). Erhitzen des Phenylen- (reſp. Toluylen-)diamin mit Eſſigſäure gab ihm Aethenylphenylen- (reſp. Toluylen-)amidin:

$$CH_3C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H_2&N\\HHN&\end{matrix}\!\!>C_6H_4 = CH_3C\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + 2H_2O.$$

Eine allgemeine Methode zur Darſtellung der Anhydrobaſen iſt Seite 8 angegeben.

Es iſt bisher in den Gleichungen immer nur der Anfang und das Ende der Reaction geſchildert worden. Wallach (und auch Bernthſen) nehmen noch eine dazwiſchen liegende Phaſe an, in welcher die ſämmtlichen, nicht durch andere als Stickſtoffatome beſetzten Valenzen des Kohlenſtoffs durch Amidgruppen geſättigt ſind, wonach ſich dann 1 Mol. Ammoniak oder Amin abſpaltet:

$$HC\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix} = HC\begin{matrix}NH_2\\NHH\\NH_2\end{matrix} + 3HCl = HC\begin{matrix}NH_2\\NH\\NH_2\end{matrix} + NH_3 + 3HCl.$$

$$C\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix} = C\begin{matrix}NHH\\NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix} + 4C_2H_6O = C\begin{matrix}NH\\NH_2\\NH_2\end{matrix} + NH_3 + 4C_2H_6O$$

Wallach meint, ganz ähnlich verlaufe der Austauſch der Imidgruppe gegen Sauerſtoff unter intermediärer Anlagerung von Waſſer (H+OH):

$$HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} = HC\begin{matrix}OH\\NH_2\\NH_2\end{matrix} = HC\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Er wird zu dieſer Annahme durch die Erſcheinung veranlaſst, daſs die Anhydrobaſen, welche eine eigenthümliche Form der Atomgruppirung $RC\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>R^{II}$ haben, ſo daſs bei ihnen die Abſpaltung weſentlich erſchwert iſt, ſolche Additionsprodukte wirklich geben.[2]) Uebrigens ſpricht ſchon Erlen-

[1]) Ladenburg, Berichte deutſch. chem. Geſ. VIII, 677.

[2]) Kelbe, ib. VIII, 875.

meyer in seinem Lehrbuch p. 206 bez. des Guanidins dieselbe Ansicht aus.

Zum Schluss sei noch eine eigenthümliche Bildungsweise des Methenyldiphenylamidin erwähnt. W. Weith[1]) erhielt dasselbe aus Cyanphenyl (Carbylamin) und Anilin. Die Reaction ist leicht verständlich nach dem Schema:

$$C{\equiv}N(C_6H_5) + NHH(C_6H_5) = C\begin{matrix}{=}N(C_6H_5)\\ -N(C_6H_5)H\\ H\end{matrix}.$$

B. Das Guanidin und seine anorganische Substituenten enthaltenden Derivate.

Die Körperklasse der Guanidine wurde von A. W. Hofmann[2]) im Jahre 1848 gelegentlich seiner Arbeiten über die flüchtigen organischen Basen entdeckt. Er erhielt durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin das «Melanilin», welches er 20 Jahre später,[3]) da der Prototyp bekannt geworden war, als Diphenylguanidin auffassen lehrte: $C_{13}H_{13}N_3 = CNH(NHC_6H_5)_2$.

Das einfache Guanidin hatte Strecker[4]) im Jahre 1861 durch Oxydation des Guanins (einer der sog. Fleischbasen) erhalten (neben Parabansäure):

$$C_5H_5N_5O + H_2O + O_3 = CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3 + CO_2.$$

Guanin — Guanidin — Parabansäure.

Bald darauf gewann es auch Finckh[5]) durch Behandlung von Biuret mit Salzsäure in der Hitze. Man stellt es am Besten dar nach Delitsch[6]) und Volhard,[7]) indem man Rhodanammonium auf 180°—190° erhitzt. Es entsteht das Rhodanat nach der Gleichung:

$$2\,CNSNH_4 = H_2S + CN(NH_2) + CNSNH_4 = CNS,CN_3H_6 + H_2S.$$

---

[1]) Weith, Berichte deutsch. chem. Ges. IX, 454.
[2]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 67, 129.
[3]) Ders. Berichte deutsch. chem. Ges. I, 146 u. VII, 947.
[4]) Strecker, Liebigs Ann. 118, 159.
[5]) Finckh, ib. 124, 332.
[6]) Delitsch, Journ. f. pract. Chemie (2) 8, 240 u. 9, 2.
[7]) Volhard, ib. 9, 15 u. Berichte deutsch. chem. Ges. VII. 92.

Ein daneben verlaufender Proceſs kommt hier nicht in Betracht. Volhard gewann übrigens auch das Guanidin nach dieſer Methode, als er direct Cyanamid mit Rhodanammonium erhitzte (l. c.). Andere Darſtellungen ſiehe Seite 17 u. 18.

Wir ſind bisher immer von der Anſicht ausgegangen, das Guanidin ſei $C{=}NH(NH_2)_2$ conſtituirt. In der That läſst die Valenztheorie in der allgemeinſten Interpretation der Fähigkeit der Atome, ſich mit einander zu verketten, für daſſelbe relativ nur wenig Combinationen zu, und von dieſen iſt wieder die bisher benutzte die einzige, welche dem chemiſchen Verhalten des Guanidins entſpricht und wahrſcheinlich auch die einzige, welche realiſirbar iſt. Bei allen andern kann man die Gruppirung (N_2) nicht umgehen wie in

$$C{-}NH_2(N{=}NH) \quad \text{oder} \quad C{-}NH_2(N{-}NH_2) \text{ (N–H)}$$

(um von zweiwerthigem Kohlenſtoff oder fünfwerthigem Stickſtoff ganz abzuſehen).

Für die Exiſtenzfähigkeit dieſer Körper ſpricht keine Thatſache; ein Vergleich mit den Azoverbindungen ſcheint unmöglich.

Aber die Conſtitution $C(NH)(NH_2)_2$ iſt durch Aufbau und Abbau unzweifelhaft bewieſen. Dafür ſprechen in erſter Linie die ſchon Seite 17 angeführten Syntheſen von Hofmann, Bolas und Groves, Steiner und von Bouchardat aus Methanderivaten und Ammoniak durch Subſtitution, in zweiter Linie der Austauſch der Imidgruppe gegen Sauerſtoff und Schwefel. Die erſtere Reaction iſt zuerſt von A. W. Hofmann durchgeführt.[1]) Er erhielt beim Erhitzen von Guanidin mit Anilin Diphenylharnſtoff (Carbanilid):

$$C(NH)(NH_2)_2 + \begin{cases} NH_2C_6H_5 \\ H_2O \\ NH_2C_6H_5 \end{cases} = C(O)(NHC_6H_5)_2 + 3NH_3.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berichte deutſch. chem. Geſ. I, 147, vergl. auch ib. VII. 949.

E. Baumann[1]) berichtet, dafs Guanidin mit Barytwaffer behandelt, leicht in Carbamid übergehe. Mc. Creath[2]) erhielt durch Einwirkung von Benzoëfäureanhydrid auf Guanidin Dibenzoylharnftoff. Auf gleiche Weife ift wohl J. Offikovskys[3]) Beobachtung aufzufaffen, dafs Guanidin mit Schwefelfäure Kohlendioxyd, mit Bafen Ammoniak entwickle:

$$2\,CH_5N_3 + 3\,SO_4H_2 + 4\,H_2O = 3\,SO_4(NH_4) + 2\,CO_2;$$

$$CH_5N_3 + 2\,KOH + H_2O = 3\,NH_3 + CO_3K_2.$$

Als Beweis der Conftitution des Guanidin möchte ich noch Jouffelins Nitrofoguanidin[4]) nennen. Durch diefes ift die Imidgruppe nachgewiefen.

Intereffant ift noch Bannows[5]) Darftellungsmethode des Guanidins. Jodcyan wirkt auf Ammoniak; intermediär entftehen Cyanamid und Ammoniumjodid, die fich fofort weiter in Guanidinjodhydrat umfetzen:

$$\text{I.}\quad JCN + 2\,NH_3 = CN_2H_2 + NH_4J.$$

$$\text{II.}\quad CN_2H_2 + NH_4J = CN_3H_5, HJ.$$

Bei Anwendung von Chlorcyan bleibt die Reaction in der Mitte ftehen, vergl. jedoch die Entdeckung des Melanilins (Seite 20).

An die Befprechung des einfachen Guanidins fchliesse ich die feiner Derivate mit anorganifchen Subftituenten. Solche find nur in geringer Menge bekannt. J. Kamensky[6]) ftellte fehr unbeftändige und nicht mit Sicherheit nachgewiefene Monobrom- und Monochlorguanidine CN_3H_4Br und CN_3H_4Cl dar. Rechenberg[7]) liefs Jod auf Guanidincarbonat und Nitrofoguanidin einwirken und erhielt nicht näher beftimmte Producte.

Neuerdings hat (um dies bei den Halogenfubftituten an-

[1]) Baumann, Berichte deutfch. chem. Gef. VI, 1376.
[2]) Mc. Creath, ib. VI, 1739,
[3]) Offikosky, ib. V, 668.
[4]) Jouffelin, Compt. rend. 85, 548.
[5]) Bannow, Berichte deutfch. chem. Gef. IV, 161.
[6]) Kamensky, ib. XI, 619 u. 1600.
[7]) Rechenberg, ib. XI. 870.

zuführen) E. Bamberger[1]) die Vermuthung ausgeſprochen, das Dicyandiamid sei Cyanguanidin; dieſe Auffaſſung ſteht mit ſeiner Enſtehung in Einklang und erklärte, weshalb ſich das Cyanamid in Dicyanamid und nicht gleich den ſubſtituirten Cyanamiden in Melamin umwandelt; auch zeigte ſie eine Analogie in der Bildung mit der des ſofort zu erwähnenden Oxyguanidin:

$$C\begin{cases}\equiv N\\ NH_2\end{cases} + N\begin{cases}CN\\ H\\ H\end{cases} = C\begin{cases}NHCN.\\ =NH\\ NH_2\end{cases}$$

Das Oxyguanidin entſteht nach Prätorius[2]) aus Cyanamid und Hydroxylamin:

$$C\begin{cases}\equiv N\\ NH_2\end{cases} + N\begin{cases}OH\\ H\\ H\end{cases} = C\begin{cases}NH(OH).\\ =NH\\ NH_2\end{cases}$$

Ein Nitroſoguanidin $C(NH_2)_2(NNO)$ iſt von Jouſſelin gewonnen (ſ. o.).

C. Organiſche Radicale enthaltende Subſtitutionsderivate des Guanidins.

Wenn man von ſolchen ſubſtituirten Guanidinen ſpricht, ſo folgt man darin der typiſchen Anſchauungsweiſe. Bis jetzt iſt es nicht gelungen, dieſelben aus dem Guanidin oder dieſes aus ihnen darzuſtellen. Sie ſind nur durch Syntheſen (zuweilen auch durch Abbau) erhalten worden, die denen des einfachen Guanidins vielfach analog ſind. Wenn wir demnach ſolche als Derivate anſprechen, ſo faſſen wir das Guanidin als den Prototypen auf, auf welchen wir die andern Körper durch theoretiſche Ableitung beziehen, z. B.:

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases};\quad C\begin{cases}NHCH_3\\ =NH\\ NH_2\end{cases};\quad C\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\ =NH\\ NH(C_6H_5)\end{cases};\quad C\begin{cases}N(C_6H_5)_2.\\ =NH\\ N(C_6H_5)_2\end{cases}$$

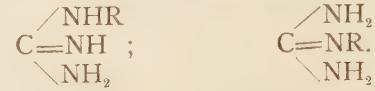
Guanidin; Methylguanidin; β Triphenylguanidin Tetraphenylguanidin.

Von den einfach ſubſtituirten Guanidinen der Formel

[1]) Bamberger, Inaug.-Diſſ. Berlin 1881, pag. 7.

[2]) Prätorius, Journ. f. pract. Chemie (2) 21, 132.

$CN_2H_4R^1$ ſind je 2 Iſomere möglich, je nachdem das Radical in die Amid- oder in die Imidgruppe tritt:



unſymmetriſche ſymmetriſche Guanidine.

Dieſe beiden Klaſſen ſind noch ziemlich wenig bekannt, weil es bis jetzt an einer einfachen, allgemeinen Darſtellungsmethode derſelben fehlt. Jedoch hat uns die phyſiologiſche Chemie eine Reihe von Körpern gelehrt, die alle als monoſubſtituirte Guanidine aufzufaſſen ſind, vor Allem das Kreatin und vielleicht auch das Allantoin, und dieſer Zweig unſerer Wiſſenſchaft hat uns auch die einzige Methode für die Syntheſe monoſubſtituirter Guanidine gebracht.

Schon 1861 verſuchte Strecker[1]) — von der Anſicht ausgehend, das Kreatin ſei eine Verbindung von Cyanamid und Methylglycocoll — ein Homologes desſelben nach dieſer Idee darzuſtellen. Die Einwirkung von Cyanamid auf Glycocoll lieferte ihm auch wirklich den geſuchten Körper, welchen er Glycocyamin nannte:

Dieſe Methode wurde ſpäter von Volhard,[2]) ſowie von Strecker und Roſengarten[3]) für die Gewinnung des Kreatins aus Sarkoſin und Cyanamid angewandt. Als allgemeinen Weg hat ſie zuerſt E. Erlenmeyer im Jahre 1868[4]) und 1870[5]) benutzt und Monomethyl-, Monophenyl- und Monoparatolylguanidin dargeſtellt. Doch ſind dieſelben noch nicht näher, ebenſo wenig das vergeblich von Berger auf dieſem Wege geſuchte,[6])

[1]) Strecker, Compt. rend. 52, 1210.
[2]) Volhard, Chem. Centr. 1869, 364.
[3]) Strecker und Roſengarten, Liebigs Ann. 157, 4.
[4]) Erlenmeyer, ib. 146, 258.
[5]) Derſ., Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 896.
[6]) Berger, ib. XII, 1854.

aber von Jenem gefundene[1]) Monoorthotolylguanidin erklärt. Ausführlich ist nur das Monomethylguanidin beschrieben, das Tatarinoff[2]) unter Erlenmeyers Leitung vor 4 Jahren zum Vergleich mit dem 1854 von Dessaignes[3]) durch Oxydation des Kreatins erhaltenen Methyluramin untersuchte. Tatarinoff legt diesem Körper (er fand die beiden identisch) die unsymmetrische Structur bei. Tawildarow will durch Einwirkung von Methylcyanimid auf Ammoniak ein Monomethylguanidin erhalten haben, das mit diesem identisch sein sollte, nach seiner kurzen Beschreibung[4]) aber verschieden zu sein scheint. Doch ist die Charakteristik nicht ausführlich und E. Baumann[5]) gelang die Wiederholung des Versuches nicht.

Die Reaction ist vielfältig benutzt, um aus Cyanamid und Alaninen Monosubstitutionsderivate des Guanidins darzustellen; um nur einige zu erwähnen: mit Glycocoll Glycocyamin oder Guanidinessigsäure (s. o.), mit α Alanin Alakreatin,[6]) mit β Alanin β Guanidopropionsäure,[7]) mit α Amidobuttersäure α Oxybutyrocyamin.[8]) P. Griess wies vermittelst dieser Reaction die Structur des auf anderem Wege gefundenen Benzkreatins nach, indem er es aus Cyanamid und Amidobenzoësäure aufbaute.[9]) Auch umgekehrt ist dieses Verfahren angewandt: statt einfachen Cyanamids nahm man ein substituirtes, statt substituirten Salmiaks den einfachen, vergl. oben Tawildarow. Meist wandte man jedoch auch substituirte Salmiake an und erhielt so mehrfach substituirte Guanidine, die erst weiter unten zu erwähnen sind.

[1]) Erlenmeyer, Berichte deutsch. chem. Ges. XIV, 1869.

[2]) Tatarinoff, über Methylguanidine verschiedenen Ursprungs, München 1879 und Jahresber. für Chemie etc. 1879, 333.

[3]) Dessaignes, Liebigs Ann. 92, 407 und 97, 340.

[4]) Tawildarow, Berichte deutsch. chem. Ges. V, 477 (Referat).

[5]) Baumann, ib. VI, 1372.

[6]) Derf., Liebigs Ann. 167, 83.

[7]) Mulder, Berichte deutsch. chem. Ges. VIII, 1266.

[8]) Duvillier, ib. XIII, 1989.

[9]) Griess, ib. VII, 574.

Neuerdings hat C. Feuerlein[1]) angegeben, dafs Monophenylfulfoharnftoff durch Entfchwefelung in Gegenwart von Ammoniak Monophenylguanidin geliefert habe, welches unter Ammoniakabfpaltung leicht in Phenylcyanimid übergehe. Diefe Beobachtung ift durch keine analytifchen Refultate belegt, die der Silber- und Platinverbindungen weifen fogar angeblich auf ausfchliefslich enftandenes Phenylcyanimid. Ferner würde die Guanidinbildung allen fonftigen Erfahrungen (vergl. Seite 15) widerfprechen und konnte auch von mir in der β Naphtylreihe (f. u.) nicht beftätigt werden. Der Verfuch bedarf alfo wohl mindeftens der Wiederholung.

Noch eine eigenthümliche Reihe von Körpern kann man als einfach fubftituirte Guanidine auffaffen, welche E. Bamberger als guanylirte Harnftoffe, Schwefelharnftoffe und Guanidine bezeichnet. Zu nennen ift das Dicyandiamidin, das Haag durch Eindampfen von Dicyandiamid mit ftarken Säuren erhielt.[2])

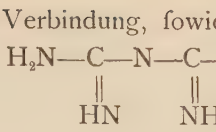
Ift letzteres wirklich Cyanguanidin (f. o.), fo erklärt fich der Vorgang einfach:

$$CN_3H_4CN + H_2O = CN_3H_4\,CONH_2,$$

und der Guanylharnftoff oder Dicyandiamidin wäre Formamidguanidin. Das von Rathke entdeckte Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnftoff)[3]) wäre Thioformamidguanidin $CN_3H_4(CSNH_2)$. Intereffant für uns ift aber vor Allem das von Rathke entdeckte[4]) Biguanid (Guanylguanidin), welches nach verfchiedenen Methoden, unter anderen aus Rhodanguanidin und Cyanamid[5]) dargeftellt wird. Es ift zu betrachten als das unter Austritt von Ammoniak entftandene Condenfationsproduct zweier Guanidinmolecüle, wobei man jede »Guanyl«-gruppe gleichfam

[1]) Feuerlein, Berichte deutfch. chem. Gef. XII, 1602.
[2]) Haag, Liebigs Ann. 122, 25.
[3]) Rathke, Berichte deutfch. chem. Gef. XII, 774.
[4]) Derf., ib. XI, 967.
[5]) Derf., ib. XII, 776.

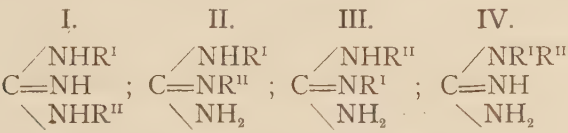
als Grundlage der Verbindung, ſowie als Subſtituens anſehen kann:



Bamberger hat noch verſchiedene guanylirte Körper dargeſtellt,[1]) welche auch alle einfach-ſubſtituirte Guanidine ſind.

Weit länger als die meiſten bisher angeführten Verbindungen ſind die zweifach ſubſtituirten Guanidine bekannt. Sie gehören überhaupt zu den älteſten Repräſentanten dieſer ganzen Klaſſe. Schon vor 35 Jahren erhielt A. W. Hofmann gelegentlich ſeiner Arbeit: »Beiträge zur Kenntniſs der flüchtigen organiſchen Baſen«[2]) einen Körper von der Zuſammenſetzung $C_{13}H_{13}N_3$, dem er zunächſt den Namen Melanilin beilegte, und den er ſpäter als Diphenylguanidin erkannte.[3])

Die Theorie läſst, wenn die beiden Subſtituenten identiſch 3, wenn ſie verſchieden ſind, ſogar 4 iſomere Bisubſtitutionsderivate zu nach dem Schema:



wo II. und III. ſich decken, wenn $R^I = R^{II}$.

Dieſe Form iſt übrigens bis jetzt unbekannt. Wo man dieſelbe erwartete, erhielt man immer die erſte (ſymmetriſche) welche die am beſten ſtudirte iſt. Ihr gehört Hofmanns Melanilin an. Die Reaction, durch welche es aufgefunden wurde, erwies ſich ihrem Entdecker als eine allgemeine: Leitet man Chlorcyan in eine organiſche Amid-Baſe, ſo entſteht das Chlorhydrat des entſprechenden zweifach-ſymmetriſch ſubſtituirten Guanidins:

---

[1]) Bamberger, Inaug.-Diſſ. Berlin 1881 und Berichte deutſch. chem. Geſ. XIII.

[2]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 66, 129 und folg.

[3]) Derſ., ib. 67, 129 und Berichte deutſch. chem. Geſ. I. 147; VII, 947.

$$CNCl + 2\,RNH_2 = C\begin{matrix}\diagup NHR \\ = NH \\ \diagdown NHR\end{matrix}, HCl.$$

Auf diese Weise erhielt W. Wilson Di*p*tolylguanidin (Metoluidin),[1]) W. H. Perkin Di*α*naphtylguanidin (Menaphtalamin),[2]) B. Genz Dixylylguanidin (Mexylidin),[3]) und J. Strakosch Dibenzylguanidin.[4]) In der Fettreihe ist dieser Versuch noch nicht gemacht, da die niedern aliphatischen Amine Gase oder leicht flüchtige Körper sind und sich deshalb schwer mit dem gasförmigen Chlorcyan behandeln lassen. Dieses Hindernifs scheint Erlenmeyer umgangen zu haben. Er theilt in einer kurzen Notiz mit,[5]) er habe aus Jodcyan (das bekanntlich starr ist) und Methylamin Dimethylguanidin erhalten.

Der Gang der Reaction ist von Cloëz und Cahours[6]) klargelegt. Es ensteht nemlich zuerst ein substituirtes Cynamid (Cyanimid), das mit noch unverbrauchtem Amin sich zum Guanidin umsetzt. Dieser zweite Theil des Processes, welcher der oben besprochenen Bildung des Guanidins und seiner Monosubstitutionsderivate ganz analog ist, wurde auch von ihnen für sich (l. c.), desgleichen von Weith und Schröder in der Phenylreihe,[7]) von Strakosch in der Benzylreihe[4]) ausgeführt.

$$\text{I. } CNCl + NH_2C_6H_5 = CN(NHC_6H_5) + HCl.$$

$$\text{II. } CN(NHC_6H_5) + NH_2C_6H_5 = CNH(NHC_6H_5)_2.$$

20 Jahre nach seiner Entdeckung der symmetrisch-zweifach substituirten Guanidine fand A. W. Hofmann einen viel bequemeren Weg zu ihrer Darstellung: die Entschwefelung der analogen Sulfoharnstoffe in Gegenwart von Ammoniak.[8])

---

[1]) Wilson, Liebigs Ann. 77, 216.
[2]) Perkin, ib. 98 236.
[3]) Genz, Berichte deutsch. chem. Ges. II, 687.
[4]) Strakosch, ib. V, 695.
[5]) Erlenmeyer, ib. XIV, 1868.
[6]) Cloèz und Cahours, Liebigs Ann. 90, 91.
[7]) Weith und Schröder, Berichte deutsch. chem. Ges. VII, 946.
[8]) A. W. Hofmann, Berichte deutsch. chem. Ges. II, 460 u. 687.

Nach dieſer Methode iſt eine groſse Zahl zweifach-ſubſtituirter Guanidine erhalten, deren Aufzählung ich hier unterlaſſe. Den Gang der Reaction habe ich ſchon Seite 14 nach W. Weith entwickelt. Selbſtverſtändlich kann man nach deſſen Vorgang die Bildung in zwei Theile zerlegen (durch ſucceſſive Behandlung des ſubſtituirten Carbodiimid mit Ammoniak). Steiner hat, wie das einfache Guanidin (Seite 18) auch das ſymmetriſche Diphenylguanidin aus Knallqueckſilber und Anilin dargeſtellt.[1]) Von Intereſſe iſt noch die Gewinnung des gleichen Körpers durch Forſter.[2]) Er lieſs auf Monophenylſulfoharnſtoff Mercuridphenylammoniumchlorür einwirken und erwartete nun ein aſymmetriſches Diphenylguanidin durch Austauſch des Schwefels gegen (NC_6H_5) zu erhalten. Er bekam jedoch wieder das ſymmetriſche. Dies wird befriedigend erklärt durch intermediäre Bildung von Carbomonophenylimid (und vielleicht auch Anilin), etwa:

$$\begin{matrix} \diagup NR\,HCl \\ C{=}S \\ \diagdown NH\,H \end{matrix} + HgNHR = C\begin{matrix} \diagup NR \\ \diagdown NH \end{matrix} + HgS + RNH_3\,Cl \text{ etc.}$$

Kurze Zeit ſchien es, als wären dieſe Guanidine unſymmetriſche, da man glaubte, daſs in den geſchwefelten Harnſtoffen das Schwefelatom einfach, das eine Stickſtoffatom hingegen doppelt an Kohlenſtoff gebunden ſei. Nach den gründlichen Unterſuchungen von Bernthsen und Will über die Conſtitution der geſchwefelten Harnſtoffe muſs man jedoch bei den alten Anſchauungen bleiben, wonach dieſe Körper ſymmetriſche Structur beſitzen.

Der Austauſch der Imidgruppe des Melanilins gegen Sauerſtoff, also die Ueberführung desſelben in einen Harnſtoff iſt indirect erreicht. Nach Mc. Creath[3]) entſteht nemlich durch Einwirkung von Eſſigſäureanhydrid auf Erſteres Monoacetylmo-

[1]) Steiner, Berichte deutſch. chem. Geſ. VII, 1244.
[2]) Forſter, ib. VII, 294 und Liebigs Ann. 175, 35.
[3]) Mc. Creath, Berichte deutſch. chem. Geſ. VIII, 1181.

nophenyl- und Monoacetyldiphenylharnſtoff. Ferner geht die Cyan-, ſowie die Oxalylverbindung des Melanilins beim Kochen mit Salzſäure in Oxalyldiphenylharnſtoff (Diphenylparabanſäure) über. Das Nähere ſ. u. Die Rückverwandlung des Melanilins in Sulfocarbanilid führte A. W. Hofmann [1]) durch vermittelſt Erhitzen mit Schwefelkohlenſtoff.

Wir kennen auch noch unſymmetriſch-zweifach ſubſtituirte Guanidine, der Formel IV. (S. 27) entſprechend. Tatarinoff [2]) erhielt Dimethylguanidin $CN_2H_3N(CH_3)_2$ aus ſalzſaurem Dimethylamin und Cyanamid. E. Erlenmeyer [3]) erwähnt das entſprechende Diäthylguanidin.

In groſser Zahl bekannt ſind die dreifach ſubſtituirten Guanidine. Bei gleichen Subſtituenten ſind 3, bei 2 gleichen und einem verſchiedenen ſind 6 und bei 3 ungleichen ſind 9 Iſomere denkbar:

I.	II.	III.
$\diagup NHR$	$\diagup NR_2$	$\diagup NR_2$
$C{=}NR$;	$C{=}NH$;	$C{=}NR$
$\diagdown NHR$	$\diagdown NHR$	$\diagdown NH_2$

Die dem Schema I. entſprechenden ſind am Meiſten bekannt und werden als α Verbindungen bezeichnet. Sie entſtehen leicht, wenn man ſymmetriſch-zweifach ſubſtituirte Sulfoharnſtoffe in Gegenwart von Aminen entſchwefelt. So erhielt A. W. Hofmann α Triäthylguanidin aus Diäthylſulfoharnſtoff und Aethylamin. [4]) Auch viele Analoga ſind dargeſtellt; um nur das einfachſte Glied der aromatiſchen Reihe zu nennen: das α Triphenylguanidin vom Schmelzpunct 143°. [5]) Bei ſeiner Entdeckung nahm dieſer Körper das beſondere Intereſſe der Chemiker in Anſpruch, weil er durch mehrere complicirte Re-

[1]) A. W. Hofmann, Berichte deutſch. chem. Geſ. II, 460.
[2]) Tatarinoff, ib. XII, 2270.
[3]) Erlenmeyer, ib. XIV, 1869.
[4]) A. W. Hofmann, ib. II, 600.
[5]) Derſ., ib. II, 453.

actionen erhalten war, die nicht ſofort verſtanden wurden, zumal man erſt in jener Zeit und bei jener Gelegenheit die Guanidine und Sulfoharnſtoffe, ſowie die dabei in Betracht kommenden Senföle näher kennen lernte. Die Sache liegt heute ſo einfach, daſs ich darauf nicht näher eingehe. Nachdem A. W. Hofmanns Carbotriphenyltriamin[1]) durch die Arbeiten von W. Weith[2]) aus der Liſte der Guanidine entfernt und als Diphenyl- p. Amidobenzenylamidin erkannt worden iſt, bleibt noch ein Widerſpruch zu löſen. Sell und Zierold erhielten aus Iſocyanphenylchlorid und Anilin einen Iſotriphenylguanidin genannten bei 207° ſchmelzenden Körper,[3]) der — wenn er wirklich ein Guanidin iſt — auch nur nach Formel I. gebaut ſein kann:

$$\begin{matrix} \diagup Cl \\ C{=}N(C_6H_5) \\ \diagdown Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HNH(C_6H_5) \\ \\ HNH(C_6H_5) \end{matrix} = C{=}\begin{matrix} \diagup N(C_6H_5)H \\ N(C_6H_5) \\ \diagdown N(C_6H_5)H \end{matrix} + 2\,HCl$$

Die Unterſuchung der Conſtitution dieſes Körpers erſcheint daher wünſchenswerth.

Noch eine ganze Reihe von Methoden zur Darſtellung des α Triphenylguanidins iſt bekannt, deren Aufzählung ich aber unterlaſſe. Nur zwei recht hübſch bunt zuſammengeſtellte ſymmetriſch-dreifach ſubſtituirte Guanidine ſeien noch erwähnt. C. Forſter erhielt durch Kochen von Aethylallyſulfoharnſtoff mit Mercuridphenylammoniumchlorür Aethylallylphenylguanidin,[4]) während F. Tiemann durch Entſchwefelung von Phenyltolylſulfoharnſtoff in Gegenwart von Naphtylamin Phenyltolylnaphtylguanidin[5]) gewann. Merz und Weith führten das α Triphenylguanidin durch Erhitzen mit Waſſer oder Deſtilliren im Kohlenſäureſtrom in Carbanilid,[6]) durch Behandeln mit

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. für Chemie etc. 1858, 351.
[2]) W. Weith, Berichte deutſch. chem. Geſ. X. 358; 402; XII, 101.
[3]) Sell und Zierold, ib. VII, 1231.
[4]) Forſter, Liebigs Ann. 175, 41.
[5]) Tiemann, Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 7.
[6]) Merz und Weith, ib. III, 25.

Schwefelkohlenſtoff in Sulfocarbanilid und Phenylſenföl[1]) über. Die Einwirkung von Schwefelwaſſerſtoff lieferte ihnen neben Sulfocarbanilid Anilin. Einige Jahre ſpäter ſtellte W. Weith in Gemeinſchaft mit B. Schröder[2]) aus Phenylcyanimid und Diphenylamin das β Triphenylguanidin (Schmelzpunct 131°) dar, das mit Schwefelkohlenſtoff Phenylſenföl und Diphenylamin liefert. Seiner Bildung gemäſs iſt es vermuthlich nach Formel II. (Seite 30) conſtituirt. Auch die Zerſetzung ſpricht dafür.

Von den vierfach ſubſtituirten Guanidinen die (bei gleichen Subſtituenten) nur in einer ſymmetriſchen und einer aſymmetriſchen Form vorkommen können, iſt das ſymmetriſche Tetraphenylguanidin faſt der einzige bekannte Repräſentant. W. Weith[3]) erhielt es durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es in Kohlenſäure, Ammoniak und Diphenylamin geſpalten. Neuerdings iſt es von A. Bernthsen und G. Friese[4]) vermittelſt Schwefelkohlenſtoff in Tetraphenylthioharnſtoff umgewandelt. Entſtehung wie Zerſetzung weiſen auf die Structur $CNH[N(C_6H_5)_2]_2$ hin. D. Mc. Creath[5]) hat durch Erhitzen von Diphenylguanidin mit Benzoeſäureanhydrid Dibenzoyldiphenylguanidin erhalten, dem man wohl auch die ſymmetriſche Structur zuſchreiben darf, da, wenn die erſte Benzoylgruppe an den doppelt gebundenen Stickſtoff getreten wäre, entweder gar keine oder zwei weitere im Molecül hätten Platz finden müſſen.

Derſelbe Chemiker hat (l. c.) auf gleiche Weiſe aus Triphenylguanidin und Benzoe- bezw. Eſſigſäureanhydrid Dibenzoyl- reſp. Diacetyltriphenylguanidin erhalten. Sie können nur ſymmetriſch conſtituirt ſein. Es ſind bis jetzt die einzigen Re-

[1]) Vergl. Hobrecker, Berichte deutſch. chem. Geſ. II, 689.
[2]) Weith und Schröder, ib. VIII. 294.
[3]) Weith, ib. VII, 843.
[4]) Bernthſen und Friese, ib. XV, 1531.
[5]) Mc. Creath, ib. VIII. 383.

präſentanten der fünffach ſubſtituirten Guanidine. Da nach Bernthsen und Frieſe (l. c.) der Tetraphenylthioharnſtoff durch Queckſilberoxyd nicht entſchwefelt wird (was man nach Weith's Unterſuchungen über das Carbodiphenylimid vorausſehen konnte, weil die typiſchen Waſſerſtoffatome fehlen — eine neue Beſtätigung jener geiſtreichen Erklärung), ſo darf man nicht erwarten, auf dem Wege, welcher uns zu den zweifach und dreifach ſubſtituirten Guanidinen geführt hat und uns hoffentlich auch noch zu den einfach ſubſtituirten führen wird, nemlich durch Austauſch des Schwefels der Thioharnſtoffe gegen die Imidgruppe, die fünffach ſubſtitutirten zu erreichen. Ebenſo ſind die Chancen für die Gewinnung der vierfach ſubſtituirten — etwa durch Einwirkung ſecundärer Amine auf Carbodiimide — gering, da ſich die Radicale zu ſchwer vom Stickſtoff löſen, etwa:

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NR\\ \diagdown\!\!\diagdown NR\end{matrix} + N\left\{\begin{matrix}R\\ H\\ R\end{matrix}\right. = C\begin{matrix}\diagup N(R)_2\\ = NH\\ \diagdown N(R)_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad = C\begin{matrix}\diagup N(R)_2\\ = NR\\ \diagdown NRH.\end{matrix}$$

Dieſe Zuſammenſtellung möge zur allgemeinen Characteriſtik der Guanidine genügen.

Ich wende mich zwecks Erläuterung einiger von mir dargeſtellten Körper noch kurz zu eigenthümlichen Derivaten zwei- und dreifach ſubſtituirter Guanidine.

D. Cyanguanidine.

Im Jahre 1848 behandelte A. W. Hofmann Anilin, Toluidin und Cumidin mit Cyangas [1]). Statt der erwarteten Substitutions- erhielt er Additionsproducte von der Rohformel $C_8H_7N_2$ bez. $C_9H_{10}N_2$ und $C_{11}H_{14}N_2$, die ſpäter von Wislicenus [2]) verdoppelt wurde und als $< \begin{matrix}C \equiv (NH)\ (NHR)\\ C \equiv (NH)\ (NHR)\end{matrix}$ entwickelt iſt. Ebenſo erklärt — anſcheinend ohne Kenntniſs dieſer Angabe — A. Bernthſen [3]) dieſe Körper als Amidine der Oxalsäure

[1]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 66, 129.

[2]) Strecker-Wislicenus, Lehrbuch der organiſchen Chemie, VI. Aufl. p. 887

[3]) Landgrebe Inaug.-Diſſ. Göttingen. 1878 (Berlin): Ueber Verbindungen des Cyans mit organiſchen Baſen.

(s. o.). Einige auf gleiche Weiſe gewonnene Körper hat O. Landgrebe [1]) aufgeführt. Bei der Fortſetzung ſeiner Bemühungen, ein Cyan-ſubſtituirtes Anilin zu erhalten, gelangte Hofmann [2]) — ebenfalls wider Erwarten — zum Melanilin und auch dieſes zeigte die Fähigkeit, mit Cyan eine additionelle Verbindung einzugehen, nur daſs hier 1 Molecül mit 1 Molecül reagirte (oben 1 Mol $(CN)_2$ mit 2 Mol. C_6H_7N), weil das Melanilin 2, das Anilin hingegen nur eine Amidgruppe enthält. Man kann den Vorgang derart auffaſſen, daſs ſich in jeder Amid-Hälfte des Cyanmolecüls eine Bindung zwiſchen Kohlenſtoff und Stickſtoff löſt und jedes Kohlenſtoffatom dann ein Stickſtoff-, jedes Stickſtoff- ein Amidwaſſerſtoffatom attrahirt: (Die verbindende Klammer bedeutet, daſs die beiden durch R angedeuteten Valenzen einem gemeinſamen Radical angehören dürfen).

$$\left.\begin{array}{l} \quad N{-}HR \\ C{=}N\ H \\ | \\ C{=}N\ H \\ \quad | \\ \quad N{-}HR \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} \quad\ \diagup NHR \\ C{=}NH \\ C{=}NH \\ \quad\ \diagdown NHR \end{array}\right\}$$

Demgemäſs unterſcheidet ſich die Wirkung des Cyans auf Anilin von der auf Melanilin in theoretiſcher Bedeutung nicht und ebenſowenig von der auf Benzidin, wobei ſich 1 Mol. Cyan mit 1 Mol. Benzidin vereinigt [3]), wie auch nicht von der auf gewöhnliche oder geſchwefelte Harnſtoffe. Nencky gewann aus 1 Mol. Cyan und 1 Mol. Malonylharnſtoff Cyanmalonylharnſtoff [4]) $C_4H_4O_3N_2 + 2\,CN = C_6H_4O_3N_4$, während R. Maly [5]) analog Cyanthioſinnamin, Cyanallylphenylthioharnſtoff und Cyanallyltolylthioharnſtoff erhielt. Intereſſant verwerthet

[1]) Landgrebe Inaug.-Diſſ. Göttingen. 1878 (Berlin): Ueber Verbindungen des Cyans mit organiſchen Baſen.

[2]) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 67, 129.

[3]) Wittenſtein, Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 723.

[4]) Nencky, ib. V, 886.

[5]) Maly, Zeitſchrift für Chemie 1869, 259 u. 261; Jahresber. für Chemie etc. 1869, 636.

iſt dieſe Methode neuerdings von R. Andreaſch [1]). Derſelbe ſtellte Cyanmono- und Cyandimethylthioharnſtoff dar, tauſchte (nach einer gleich zu erwähnenden allgemeinen Reaction) die Imidgruppen und den Schwefel gegen Sauerſtoff aus und erhielt ſo Spaltungsſtücke des Caffeïns und Theobromins, die ſchon länger bekannte Methylparabanſäure und das Choleſtrophan (Dimethylparabanſäure). Es ſei noch auf die ſchon Seite 6 erwähnten aus Cyan und Ammoniak erhaltenen Körper hingewieſen, ſowie auf die Producte aus Cyan und Ortho-, reſp. Metaamidobenzoëſaure von Griess [2]). Im Uebrigen beſchränke ich mich auf die mit meiner Experimentalarbeit zuſammenhängenden Verbindungen.

Wie ſchon erwähnt, gewann A. W. Hofmann aus Diphenylguanidin und Cyan Dicyandiphenylguanidin (Dicyanomelanilin). Er wandelte dasſelbe durch Behandlung mit Salzſäure in der Kälte in Diphenyloxalylguanidin, durch Behandlung in der Hitze in Diphenylparabansäure [3]) um, indem zuerſt die an Cyankohlenſtoffatome gebundenen Imidgruppen und ſpäter auch die des Guanidins gegen Sauerſtoff ausgetauſcht wurden:

$$\begin{array}{lll} \diagup N(C_6H_5)CNH & \diagup N(C_6H_5)CO & \diagup N(C_6H_5)CO \\ C{=}NH \quad ; & C{=}NH \quad ; & CO \\ \diagdown N(C_6H_5)CNH & \diagdown N(C_6H_5)CO & \diagdown N(C_6H_5)CO. \end{array}$$

Die Reaction findet — wie erwähnt — allgemein ſtatt. Beim Erhitzen mit Alkalien ſpalten die Oxalylguanidine ihre Oxalylgruppen in Form der Oxalate ab; die Parabanſäuren zerfallen bei dieſer Behandlung in Kohlenſäure, Amin und Oxalſäure.

Ebenſo wie die zweifach-, verhalten ſich die dreifach ſubſtituirten Guanidine. Z. B. liefert α Triphenylguanidin [4]) ſog. α Dicyantriphenylguanidin, Triphenyloxalylguanidin und

[1]) Andreaſch, Berichte deutſch. chem. Geſ. XIV, 1447.

[2]) Griefs, Berichte deutſch. chem. Geſ. II, 415; XI. 1986. Griefs und Leibius, Liebigs Ann. 113, 332 u. a. and. O. cf. Correctur: Berichte deutſch. chem. Geſ. XVI. 336.

[3]) A. W. Hofmann, Jahresber. für Chemie etc. 1861, 529.

[4]) Derſ., Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 764.

Diphenylparabanſäure, indem der hier an Stelle der Imidgruppe ſtehende Atomcomplex (NC_6H_5) gegen Sauerſtoff ausgetauſcht wird.

Bei der Einwirkung von Cyan auf Anilin hatte Hofmann in geringer Menge einen dem α Dicyantriphenylguanidin iſomeren Körper beobachtet, das β Dicyantriphenylguanidin [1]). Dieſen gewann O. Landgrebe auch durch Erhitzen von Dicyandiphenyl- oder α Dicyantriphenylguanidin mit Anilinclorhydrat [2]). Er entſteht durch Umlagerung, wenn ſalzſaures Toluidin auf die iſomere α Verbindung einwirkt. Die gleiche Umlagerung konnte ich in der β Naphtylreihe vermittelſt Anilin bewirken (s. u.). Der β Körper geht durch Kochen mit Alkohol unter ſtarkem Druck, ſowie mit Säuren in Diphenylparabanſäure über. Alkalien greifen ihn nicht leicht an, zerſetzen ihn aber bei ſtarker Einwirkung in Oxalſäure, Kohlenſäure, Anilin und Ammoniak.

Die Interpretationen dieſer Körper, welche Landgrebe [3]) gibt, kann ich nicht anerkennen. Dem α Dicyantriphenylguanidin kommt, wie Landgrebe ganz richtig bemerkt, ſeiner Entſtehung nach folgende Conſtitution zu:

$$(C_6H_5)N{=}C\begin{cases} N(C_6H_5)—C{=}NH \\ N(C_6H_5)—C{=}NH. \end{cases}$$

Doch will er die iſomere β Verbindung ſo gebaut wiſſen, während er für jene dann keine Formel aufzuſtellen weiſs. Als Gründe gibt er an: 1) die leichte Ueberführbarkeit der α- in die β-Körper; 2) daſs aus den α-Körpern keine vierfach ſubſtituirten Cyanguanidine entſtehen; 3) daſs die α-Körper leicht in die Oxalylverbindung, ſchwieriger und nur indirect (!?) in die Parabanſäuren übergehen, daſs demnach 2 Imidogruppen weniger feſt als die dritte gebunden ſein müſsten; 4) daſs

---

[1]) A. W. Hofmann, Berichte deutſch. chem. Geſ. III, 764.

[2]) O. Landgrebe, ib. X, 1587.

[3]) Derſ., ib. XI, 973 und Inaug.-Diſſ. (Schluſs).

die β-Körper nur Parabanſäuren, keine Oxalylverbindungen liefern, demnach die 3 Imidreſte gleichmäſsig ſtark gebunden ſein müſsten; 5) daſs ſeine Formel für das β Cyanguanidin die Aehnlichkeit desſelben mit dem Cyananilin betr. die Beſtändigkeit gegen Alkalien erkläre; 6) daſs dadurch auch die Entſtehung des Erſteren aus dem Letzteren begreiflich erſcheine.

Auf Grund dieſer Erwägungen verwirft er die naheliegende Formel $HN{=}C\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)CNH\\ \diagdown N(C_6H_5)CN(C_6H_5)\end{smallmatrix}$ für das β Dicyantriphenylguanidin, welche ich für die richtige halte. Einerſeits ſcheinen mir die Formeln in ſeiner Auffaſſung nichts beſſer zu erklären, als in der anderen und zweitens ſcheinen manche ſeiner Gründe nicht auf Thatſachen zu beruhen.

Ad 1) Die Ueberführbarkeit der α in die β Verbindung wird durch die eine Formel ſo wenig erklärt, wie durch die andere. Das Radical — vielleicht in ſtetem Zuſammenhang mit Stickſtoff — wandert an eine andere Stelle im Molecül. Auf tiefergehende Speculation verzichte ich, weil ihr jede Unterlage fehlt. Ad 2) Es iſt durchaus nicht nöthig, daſs die ſchon ziemlich groſsen Molecüle der α-Körper noch ein Radical aufzunehmen fähig ſind. Im Gegentheil iſt gar nicht ausgeſchloſſen, daſs die $\{N(C_6H_5)\}^{II}$ Gruppe den Imidgruppen etwaige Dispoſition benimmt. Ad 3) Der leichtere Uebergang in die Oxalylverbindungen, der ſchwierigere in die Parabanſäuren wird durch die von Landgrebe verworfene Formel erklärt. Die eine Imidogruppe iſt ganz verſchieden von den 2 anderen gebunden, und daher ein verſchiedenes Verhalten ſchon wahrſcheinlich. Ein Durchgang der α durch die β Cyanguanidine bei ihrer Verwandlung in Parabanſäuren findet wohl kaum ſtatt. Bekanntlich iſt die Ausbeute an Parabanſäure in Folge nebenherlaufender Proceſſe ſehr gering und auf einen ſolchen iſt wohl die Bildung von β Cyanguanidin zurückzuführen. Vermuthlich wird das Ausgangsmaterial theilweiſe bis zum Amin geſpalten und dieſes bildet mit unverändertem

Cyanguanidin β Cyanguanidin und bei weiterem Kochen ebenfalls Parabanfäure. Man kann ja auch die Parabanfäure aus den Oxalylverbindungen erhalten, wobei ein » Durchgang durch die β Cyanguanidine « ausgefchloffen ift. Ad 4) Landgrebe's Formel für die β Cyanguanidine fchliefst die Bildung von Oxalylguanidinen nicht aus und weift durchaus nicht »3 gleichmäfsig ftark gebundene Imidrefte« auf, wie ich fchon bei Nr. 3 bemerken konnte. Der Grund fpricht alfo nur gegen ihn. Hingegen erklärt die andere Auffaffung, wefshalb die β Cyanguanidine überhaupt die Berührung mit Säuren ertragen: ftatt der empfindlichen Gruppe CNH—CNH, fteht eine andere CNH—CNR, welche wohl beftändiger fein kann. Ferner wird durch diefelbe begreiflich, weshalb die Oxalylguanidine nicht entftehen: die Abfpaltung kann nur durch fo energifche Behandlung bewirkt werden, dafs die Reaction fofort tiefer durchgreift und alles Bewegliche aus dem Molecül gleichfam herausfchleudert. Ad 5) Die eine Formel hat mit der des Cyananilins kaum gröfsere Aehnlichkeit, als die andere und auch — wenn diefelbe vorhanden wäre, würde dadurch nichts bewiefen. Ad 6) Das β Cyanguanidin entfteht vermuthlich nicht aus, fondern neben dem Cyananilin. Seine Bildung kann einfach erklärt werden durch Zufammentritt von Cyan und Anilin zu Melanilin, (ähnlich der Entftehung des Letzteren aus Anilin und Chlorcyan), welches dann fucceffive mit Cyan und Anilin reagirt (Es foll aber nur die Möglichkeit diefes Vorganges ausgefprochen fein):

$$2\,CN + 2\,NH_2C_6H_5 = C_{13}H_{13}N_3 + CNH.$$

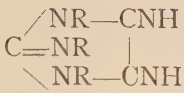
$$C_{13}H_{13}N_3 + 2\,CN = C_{15}H_{13}N_5.$$

$$C_{15}H_{13}N_5 + NH_2C_6H_5 = \beta\,C_{21}H_{17}N_5 + NH_3.$$

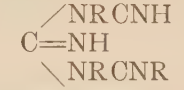
Für die — nicht aufgelöft gegebene — Reactionsgleichung von Landgrebe finde ich keine einfache und ungezwungene Erklärung:

$$3\,C_{14}H_{11}N_4 + 2\,CN = 2\,NH_4CN + 2\,\beta C_{21}H_{17}N_5.$$

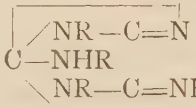
Danach fcheint mir für die α Cyanguanidine die Formel



die einzig mögliche, beſonders nach ihrer Syntheſe. Aber ich weiſs auch keinen Grund, für die β Cyanguanidine die Formel



zu verwerfen. Dieſelbe ſteht weder mit ihrer Entſtehung, noch mit ihrer Beſtändigkeit, noch mit ihren Umwandlungen in Widerſpruch. Letztere ſchlieſsen übrigens aus, daſs 2 Radicale direct an dasſelbe Stickſtoffatom gebunden ſind. Dieſen Bedingungen würde noch folgende Formel genügen, durch welche auch die von Landgrebe und mir beobachtete Umlagerung erklärt würde:



Dieſelbe beſitzt jedoch im Allgemeinen ſo wenig innere Wahrſcheinlichkeit, daſs ihre Discuſſion unangebracht erscheint.

II.

Experimenteller Theil.

Die im Folgenden zu beſchreibenden Unterſuchungen wurden unternommen, um die Conſtitution der eben beſprochenen und kurz als β Cyanguanidine bezeichneten Körper aufzuklären, welche O. Landgrebe vor einigen Jahren zuerſt ausführlicher bearbeitet hat.

Leider gelang es mir nicht, dieſelben in ſo umfaſſender Weiſe kennen zu lernen, wie ich gewünſcht hätte. Sie ſind einerſeits zu wenig durch Geſtalt und Schmelzpunct characteriſirt, während andererſeits ihre Löslichkeit und der innere moleculare Zuſammenhang recht ſchwach ſind. Um ſie zu reinigen, muſs man ſie daher anhaltend kochen, ohne ihre Zerſetzung vermeiden zu können, und wiederum iſt es ſchwer, dieſe oder die einheitliche Natur der Subſtanz zu conſtatiren wegen der Abweſenheit ſicherer Kennzeichen.

Ein Blick auf die Formeln der unterſuchten Körper lehrt die Urſache dieſer unangenehmen Eigenſchaften. Das Guanidin ſelbst und noch mehr die davon abgeleiteten Cyanguanidine zeichnen ſich ſchon im Allgemeinen nicht durch groſse Beſtändigkeit aus. Nun ſind die Körper hier durch je 2 oder 3 Naphtalinreſte belaſtet, ſo daſs ſie alle mehr als 20 Atome Kohlenſtoff, daneben noch einige Stickſtoff — die weſentlich an der Verkettung betheiligt ſind und hier leicht den Dienſt verſagen — und entſprechend Waſſerſtoff enthalten. Daſs ſolche Molecüle, deren Gewicht 300 Einheiten immer weit

überſteigt, keine bedeutende Stabilität beſitzen, darf nicht überraſchen.

Ich muſste ſchon bei der

Einwirkung von Cyangas auf β Naphtylamin

dieſe üble Erfahrung machen. Wie erwähnt, verbindet ſich Cyan leicht mit den Aminen der Phenylreihe. Es entſtehen Cyananilin und ſeine Homologen, richtiger die ſubſtituirten Oxamidine. Als ich ganz analog Cyangas in eine alkoholiſche Löſung von 5 gr. β Naphtylamin leitete, blieb die erwartete Reaction aus und erſt nach längerem Stehen zeigte ſich eine geringe, ſich beſtändig, aber wenig vermehrende Quantität eines rothen Körpers. Im Uebrigen war das Naphtylamin unverändert geblieben, wie am Ausſehen und Schmelzpunct der Maſſe leicht erkannt wurde. Dinaphtyloxamidin $C_{22}H_{18}N_4$ konnte nicht in Subſtanz nachgewieſen werden.

Der erwähnte rothe Körper wurde aus Aceton umkryſtalliſirt und ſchien nach Form, Farbe, Schmelzpunct und Löslichkeit in Alkohol und Aceton das unten ausführlicher zu behandelnde β Dicyantrinaphtylguanidin zu ſein. Die Analyſen wurden mit verſchiedenen Fractionen ausgeführt.

0,1470 gr. lieferten 0,3905 gr. CO_2 = 0,1065 gr. C = 72,45% C und 0,0705 gr. H_2O = 0,0078 gr. H = 5,36 % H. 0,1515 gr. gaben bei 18,5° C und 761,2^{mm} B. 17,9^{ccm} N = 13,93% N.

Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
$C_{33}H_{23}N_5 + 3$ aq:	:	$C_{33}H_{23}N_5$:
C_{33} : 396 : 72,9%	C = 72,45 %	C_{33} : 396 : 80,98%
H_{29}: 29 : 5,39%	H = 5,36 %	H_{23}: 23 : 4,7%
N_5 : 70 : 12,9%	N = 13,93 %	N_5 : 70 : 14,3%
O_3 : 48 : 8,8%	.	.

Nun geben allerdings A. W. Hofmann und O. Landgrebe an, daſs die Phenylblaſe nur ½ Molecül Kryſtallwaſſer enthalte und ich fand in dem bei gleicher Temperatur getrockneten β Dicyantriβnaphtylguanidin kein Kryſtallwaſſer. Aber

die zur Analyfe zur Verfügung ftehende Subftanz war fo gering, dafs man keine ficliern Werthe erwarten darf. Die Analogie der Reaction in Phenyl- und Naphtyl-reihe fcheint mir feftgeftellt bez. der Bildung des βCyanguanidins. Im Uebrigen habe ich dies nur angeführt, um zu zeigen, wie fchwierig die Naphtalinkörper fich diefen Reactionen gegenüber verhalten.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der nun zu befchreibenden Körper ift der von C. Cofiner [1]) aufgefundene Diβnaphtylfulfoharnftoff. Den bezüglichen Angaben habe ich nichts von Bedeutung hinzuzufügen. Der Körper bildet fich fehr leicht — fogar in der Kälte —, man kann die alkoholifche Mutterlauge mehrfach anwenden und reinigt das Product am beften durch Auswafchen mit kaltem Alkohol. Nur die letzten Refte müffen mit Weingeift ausgekocht werden. Die Ausbeute beträgt nahezu 90 % der theoretifchen und könnte noch gefteigert werden, was aber bei der Wohlfeilheit des Naphtylamins keinen Vortheil bringt. Die Löslichkeit des Körpers ift allerdings fehr gering. Jedoch wird er von Alkohol foweit aufgenommen, dafs die Entfchwefelung in einigermaffen befriedigender Weife gelingt.

Carbodiβnaphtylimid.

Diefer Körper verdiente einiges Intereffe als das Mittelglied zwifchen dem Sulfoharnftoff und dem Guanidin. Ich fuchte ihn nach der Weith'fchen Methode darzuftellen, indem ich jenen nebft gefälltem Queckfilberoxyd in Benzol fuspendirte und dies mehrere Stunden unter Rückflufskühlung kochte. Es trat zwar eine geringe Schwärzung ein In diefem Falle war jedoch die Entfchwefelung nicht foweit gelungen, um das Imid ifoliren zu können. Es waren nur Spuren desfelben entftanden. Ich verfuchte die Darftellung dann nach W. Will, [2]) indem ich Jodäthyl auf Sulfoharnftoff einwirken liefs. Es entftand eine wohl characterifirte, gut kryftallifirende Bafe,

[1]) Cofiner, Berichte deutfch. chem. Gef. XIV, 61.
[2]) W. Will, ib. XIV, 1489.

das β Naphtylimidoβnaphtylcarbaminthioaethyl $C(N C_{10} H_7)(NHC_{10} H_7)(SC_2H_5)$, die ſchon bei gewöhnlicher Temperatur Mercaptan abſpaltet und wegen ihrer ſehr geringen Löslichkeit ſich nicht umkryſtallifiren läſst (aus Alkohol gewann ich die Kryſtalle nur ganz verharzt wieder), die aber in Form ihres jodwaſſerſtofffauren Salzes leicht gereinigt werden kann. Der an ſich intereſſante Körper bot für dieſe Arbeit zu wenig Intereſſe, als dafs ich ſeine Analyse hätte vornehmen ſollen. Bei ſeiner Verarbeitung zeigten ſich die oben erwähnten Uebelſtände. Die entſprechenden Phenyl- und Tolylbaſen [1]) gehen durch Deſtillation leicht in die reſp. Carbodiimide über. Dieſer dagegen verkohlt bei etwa 190° zum gröfsten Theile und auch bei 150° bleibt dies nicht ganz aus. Als ich den Thioimidoäther einen Tag lang auf letztere Temperatur erhitzt hatte, war zwar beſtändig Mercaptan entwichen. Dies fand jedoch auch weiter ſtatt und das Reactionsproduct ſtellte nicht die Gewinnung des gewünſchten Körpers in Ausſicht. Ich ſtand deshalb auch von dieſem Verſuche ab.

ſymm. Diβnaphtylguanidin $C_{21}H_{17}N_3 = CNH(NHC_{10}H_7)_2$.

20 gr. des entſprechenden Thioharnſtoffs wurden mit überſchüſſigem (20 gr.) Bleiacetat in 250 gr. 96% Weingeiſt, während durch ein unten erweitertes Rohr beſtändige Zufuhr von Ammoniakgas ſtattfand, erhitzt. Nach 2–3ſtündigem Kochen wurde Letztere abgeſchnitten, die beläſtigende Gasmenge noch zum Theil abgetrieben und dann heifs vom Unlöslichen (gröſstentheils Bleiſulfid und -oxyd, ſowie unangegriffenem Sulfoharnſtoff) abfiltrirt. Die Entſchwefelung gelingt leicht, aber nie ganz vollſtändig. Das Filtrat enthält etwas Harz und giebt deſswegen nur geringe Kryſtallmengen. Man dampft es deſshalb am Beſten mit wäſſeriger Salzſäure ab und zieht den feſten Rückſtand mit heifsem Waſſer aus. Daraus ſcheidet man durch Aufkochen mit Natronlauge das entſtandene Gua-

[1]) Will und Bielſchowsky. Berichte deutſch. chem. Geſ. XV. 1310.

nidin ab und erhält es dann nach mehrmaligem Umkryſtalliſiren rein.

Diß naphtylguanidin bildet blumenkohlartig gruppirte, nicht deutlich erkennbare, aber anſcheinend dem hexagonalen Syſtem angehörige Prismen. Es ſchmilzt bei 194° C. Es iſt faſt unloslich in Waſſer, wenig loslich in Aether, etwas in kaltem, ziemlich leicht in heiſsem Alkohol, ſehr leicht in Eiseſſig, auch ſchon in verdünnter Eſſigſäure. Mit Säuren bildet es Salze und verhält ſich dabei als einſäurige Baſe.

0,2560 gr. ergaben 0,7640 gr. CO_2 = 0,2084 gr. C = 81,41% C und 0,1340 gr. H_2O = 0,0149 gr. H = 5,82% H.

0,3034 gr. ergaben bei 760^{mm} B. und 22° C 37,2^{cbcm} N = 13,89% N.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C_{21} : 252 : 81,03%	C : 81,41%
H_{17} : 17 : 5,47%	H : 5,82%
N_3 : 42 : 13,50%	N : 13,89%

Ferner hinterliessen 1,0640 gr. des Platindoppelſalzes 0,2015 gr. Platin.

Berechnet für (Pt = 194,5): $(C_{21}H_{17}N_3)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden:
Pt : 18,86%	Pt = 18,94%

Das Platinſalz war in ſchönen, gelben Kryſtallen gewonnen, indem eine verdünnte alkoholiſche Löſung des Guanidinchlorhydrats mit Platinchlorid verſetzt wurde. Alsdann fiel das Chloroplatinat aus.

Dicyandiß naphtylguanidin $C_{23}H_{17}N_5 = CNH(NC_{10}H_7CNH)_2$.

5 gr. Diß naphtylguanidin werden in Aether fein zertheilt und in die etwas gekühlte Miſchung Cyangas geleitet. Man läſst einige Stunden in wohl verkorkter Flaſche ſtehen und filtrirt dann ab. Der Aether enthält darauf faſt gar keine feſte Subſtanz. Die Einheitlichkeit des Körpers iſt nicht ſicher nachzuweiſen, da er nicht umkryſtalliſirt werden darf und auch keinen ſcharfen Schmelzpunct beſitzt. Es ſpricht je-

doch dafür der leichte Uebergang in das Oxalylguanidin cf. pg. 46. Dicyandißnaphtylguanidin ift undeutlich kryftallinifch, von gelber Farbe, die durch Zerfetzung ins Grünliche übergeht, es zerfetzt fich zwifchen 150° und 175°, löft fich in Salzfäure, aber fetzt fich damit fofort unter Rothfärbung um. Im Alkohol ift es ziemlich fchwer löslich, fällt daraus nur fchlecht aus; es wird am Beften im ganz rohen Zuftand analyfirt und verarbeitet.

0,2360 gr. ergaben bei 758,5^{mm} B und 23,6° C : 40,2^{ccm} N = 19,199% N.

Berechnet für $C_{23}H_{17}N_5$:	Gefunden:
$N_5 : 70 = 19{,}283\%$	$N = 19{,}199\%$

Dißnaphtyloxalylguanidin $C_{23}H_{15}N_3O_2$.

Der vorige Körper wurde mit concentrirter wäfferiger Salzfäure in gelinder Wärme digerirt, das Product abfiltrirt und mit kaltem Waffer bis zum Aufhören der fauren Reaction gewafchen. Es war in Aether faft gar nicht löslich, in Alkohol fchwer, aber kryftallifirte daraus in gelblich-weifsen Flittern, die bei 231°—238° etwa fchmolzen. Die gefundenen analytifchen Refultate C = 71,78%; H = 4,04%; N = 8,8% und = 8,93% laffen keine Interpretation finden, fo dafs fich der Körper beim Umkryftallifiren wahrfcheinlich zerfetzt hat. Von einer Wiederholung diefes Verfuches ftand ich ab, da das Umkryftallifiren zu fchwierig und ja auch vermuthlich fchädlich war. Ich verfuchte vielmehr dies zu vermeiden, indem ich das obige Cyanguanidin in Alkohol löfte und in der Kälte mit Salzfäure verfetzte. Ich durfte dann hoffen, das Oxalguanidin in genügender Reinheit ausfallen zu fehen. Es fchied fich jedoch nur eine geringe Quantität aus, während in der Flüffigkeit Oxalfäure aufgefunden wurde und daraus grofse Maffen von Dinaphtylguanidin gewonnen werden konnten. Die Salzfäure hatte alfo die addirte Gruppe $(CNH)_2$ nicht blos verfeift, fondern auch abgefpalten. Der Verfuch wurde daher wiederholt unter Anwendung verdünnter Schwefelfäure ftatt

der Salzfäure. Bald fielen fchön glänzende, matt-rofa Kryftallblättchen aus, welche nach dem Wafchen mit Alkohol und mit Waffer fofort — um Zerfetzungen vorzubeugen — analyfirt wurden. Aber es wurde wieder kein befriedigendes Refultat erhalten, (C = 62,97 %; H = 5,37 %; N = 8,07 %). Alsdann wurde der Verfuch unter Anwendung von Eiseffig als Verfeifungsmittel wiederholt; es refultirte eine wenig Vertrauen erweckende röthliche Maffe, die in Waffer, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenftoff wenig oder gar nicht löslich war, durch Kochen mit Eiseffig zwar gelöft, aber anfcheinend zerfetzt wurde. Von Aceton wurde fie leicht aufgenommen, aber fo abgefchieden, dafs fie keine Analyfe werth fchien (wahrfcheinlich war fie β Dicyantrinaphtylguanidin).

Ich kam deshalb auf die erfte Methode zurück. Um den Procefs möglichft fchnell und doch gründlich durchzuführen, trug ich die Subftanz feingepulvert in rauchende Salzfäure ein, fchüttelte fie damit heftig, filtrirte das Produkt ab und wufch gut aus mit Waffer. Dann trocknete ich es bei 100° und analifyrte es.

Diβnaphtyloxalylguanidin ift weifs, undeutlich kryftallinifch, wenig löslich in Alkohol, fonft gar nicht, fchmilzt nicht fcharf bei 220°—225°, bräunt fich fchon bei 205°. Bei Verbrennung II. verbrannte der Kohlenftoff unvollftändig.

I. 0,2435 gr. ergaben 23,2 ccm. N bei 14° C. und 754 mm. B. N = 11,3 %.

II. 0,2170 gr. lieferten 0,5670 gr. CO_2 = 0,1546 gr. C und 0,0848 gr. H_2O = 0,0094 gr. H = 4,33 % H.

III. 0,2170 gr. gaben 0,5978 gr. CO_2 = 0,1630 gr. C = 75,13 % C und 0,0880 gr. H_2O = 0,0098 gr. H = 4,52 % H.

Berechnet für C_{23} H_{15} N_3 O_2:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{23} : 276 : 75,6 %	C:	—	—	75,1 %
H_{15} : 15 : 4,1 %	H:	—	4,3 %	4,5 %
N_3 : 42 : 11,5 %	N:	11,3 %	—	—

Diβnaphtylparabanfäure $C_{23} H_{14} N_2 O_3$.

Dicyandiβnaphtylguanidin wurde in Alkokol gelöft und unter Kochen am Rückflufskühler wäfferige concentrirte Salzfäure zugefügt. Zuerft auftretende intenfivrothe Färbung fchwächte fich zu zartem Gelb ab. Dann wurde der Kolbeninhalt in viel kaltes Waffer gegoffen, der ausgefallene Niederfchlag abfiltrirt und ausgewafchen, darauf in Eiseffig gelöft und mit verdünntem Weingeift ausgefällt.

Diβnaphtylparabanfäure bildet weifse fehr undeutliche Kryftalle, ift nicht löslich in Waffer, wenig in Alkohol, leicht in Eiseffig. Es fchmilzt, nachdem es fich gefchwärzt, bei ungefahr 230°. Die Ausbeute betrug kaum 15% der theoretifchen.

0,1540 gr. ergaben bei 17° C und 769,4 mm. B. 10,2 ccm. N = 7,93% N.

Berechnet für $C_{23} H_{14} N_2 O_3$:	Gefunden
$N_2 : 28 : 7{,}65\%$	$N = 7{,}93\%$.

α Triβnaphtylguanidin $C_{31} H_{23} N_3 =$ $C(NC_{10}H_7)(NHC_{10}H_7)_2$

wurde dargeftellt durch mehrftündiges Erhitzen von 20 gr. Diβnaphtylthioharnftoff, 10 gr. β Naphtylamin und überfchüffigem (20 gr.) Bleioxyd in Alkohol auf dem Waffer bade, bis die weifsen Flitterchen zum gröfsten Theil in der Flüffigkeit verfchwunden waren. Die Letztere wurde abfiltrirt, der Rückftand noch 2—3mal mit Alkohol ausgekocht und aus der Löfung das Guanidin durch Eindampfen gewonnen. Es ift nach etwa 3 maligem Umkryftallifiren rein. α Triβnaphtylguanidin bildet weifse, blumenkohlartig gruppirte Kryftalle, fchmilzt bei 172° C, ift nicht löslich in Waffer, wenig in kaltem, ziemlich in heifsem Alkohol und in Aether, leicht löslich in Eiseffig, wird aber daraus durch Waffer gefällt. Bildet mit Säuren Salze (als einfäurige Bafe) und ein fchön kryftallifirendes, gelbes Platindoppelfalz.

0,2248 gr. Subftanz ergaben 0,7048 gr. CO_2 = 0,1922 gr. C = 85,50% C und 0,1128 gr. H_2O = 0,0125 gr. H = 5,56% H.

0,2528 gr. lieferten 22,2 ccm. N bei 757 mm. B. und 25,5° C = 9,72 % N.

Berechnet für C_{31} H_{23} N_3			Gefunden:
C_{31}	372	85,13 %	C : 85,50 %
H_{23}	23	5,26 %	H : 5,56 %
N_3	42	9,61 %	N : 9,72 %.

0,5593 gr. des Platindoppelſalzes ergaben 0,0850 gr. Platin = 15,197 % Pt.

Berechnet für:			Gefunden:
$(C_{31}$ H_{23} $N_3)_2$ H_2 Cl_6 Pt:			
Pt.	194,5	15,154 %	Pt. = 15,197 %.

α Dicyantriβnaphtylguanidin C_{33} H_{23} N_5 =

$C(NC_{10}H_7)$ $(NC_{10}H_7\,CNH)_2$

entſteht in gelben, harten, ſich an die Gefäſswände anlagernden Kruſten, wenn Cyangas in Aether geleitet wird, der α Triβnaphtylguanidin in feiner Vertheilung enthält. Da es ſich beim Umkryſtalliſiren zerſetzte, wurde es ohne jede weitere Behandlung getrocknet und analyſirt.

α Dicyantriβnaphtylguanidin bildet gelbe, harte Kryſtalle, ſchmilzt bei 160°—161°, iſt in Alkohol und Aether mäſsig löslich.

0,2648 gr. Subſtanz ergaben 0,7839 gr. Kohlenſäure = 0,2138 gr. C und 0,1158 gr. Waſſer = 0,0129 gr. H d. i.: 80,74 % C und 4,88 % H.

0,2481 gr. lieferten bei 758,9 mm. B. und 16° C: 29,5 ccm. N = 14,1 % N.

Berechnet für C_{33} H_{23} N_5:			Gefunden:
C_{33}	396	80,98 %	C = 80,74 %
H_{23}	23	4,7 %	H = 4,88 %
N_5	70	14,3 %	N = 14,1 %

(α Imidoxalyltriβnaphtylguanidin.)

Bevor ich den vorigen Körpertheil analyſirte, wollte ich ihn erſt aus Alkohol umkryſtallyſiren. Er wurde dadurch auch in ſeinem äuſsern Anſehen nicht verändert; allein die Ver-

brennung lieferte Zahlen, durch welche ein anderer Körper, als der erwartete, angezeigt wurde. Diefelben wiefen darauf hin, dafs die eine Cyanimidogruppe durch Sauerftoff vertreten fei. Der neue Körper enthält alfo eine Oxalylgruppe, in welcher an Stelle des einen Sauerftoffatoms die Gruppe NH (Imid) fteht. Indem ich diefelbe «Imidoxalyl-» nenne, finde ich die Bezeichnung für den ganzen Körper. Derfelbe bildet das Zwifchenglied zwifchen den befprochenen Cyan- und Oxalylverbindungen, das in anderen Reihen noch nicht aufgefunden wurde:

$$C_2(NH)(NH); \qquad C_2(NH)O; \qquad C_2O_2.$$

Seine Entftehung ift wohl durch die leichtere Zerfetzlichkeit diefer Naphtalinderivate verurfacht.

α Imidoxalyltriβnaphtylguanidin $C_{33}H_{22}N_4O =$

$$C(NC_{10}H_7)\ (NC_{10}H_7)_2 \begin{cases} CNH \\ CO. \end{cases}$$

Es entfteht durch längeres Kochen der alkoholifchen Löfung der entfprechenden Cyanverbindung, von der es fich äufserlich nicht anders, als durch den Schmelzpunct unterfcheiden läfst. Derfelbe liegt (nicht fcharf) bei 166° (der des Cyankörpers bei 160°—161°).

Bei der Analyfe verbrannte der Kohlenftoff nicht vollftändig. Es ergaben 0,2229 gr. 0,6550 gr. $CO_2 = 0{,}1786$ gr. $C = 80{,}12\,\%$ C und ferner 0,2136 gr. = 0,0950 gr. $H_2O =$ 0,0106 gr. H = 4,96 % H.

0,3231 gr. ergaben bei 761,7 mm. B und 18° C 32,5 ccm. N = 11,64 % N.

0,2278 gr. ergaben bei 762,4 mm. B und 18° C 22,75 ccm. N = 11,57 % N.

Berechnet für $C_{33}H_{22}N_4O$:		Gefunden:
C_{33} : 396 : 80,82 %;		C = 80,12 %
H_{22} : 22 : 4,49 %;		H = 4,96 %
N_4 : 56 : 11,43 %;		N = 11,64 % u. = 11,57 %.

α Triβnaphtyloxalylguanidin $C_{33}H_{21}N_3O_2$ =
$C(NC_{10}H_7)C(NC_{10}H_7CO)_2$.

Eine alkoholiſche Löſung von α Dicyantriβnaphtylguanidin wird kalt mit Salzſäure verſetzt. Nach Kurzem beginnt eine kryſtalliniſche Ausſcheidung des geſuchten Körpers. Man erhält cr. 80 % der theoretiſchen Ausbeute.

α Triβnaphtyloxalylguanidin iſt farblos, kryſtalliniſch, wenig löslich in Alkohol, nicht in Waſſer und Aether. Mit Alkohol ausgekocht ſchmilzt es bei 226°.

0,2380 gr. ergaben bei 739,2 mm. B. und 16° C 17,7 ccm. N = 8,59 % N.

Berechnet für $C_{33}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden:
N_3 : 42 : 8,55 %	N = 8,59 %.

β Dicyantri β naphtylguanidin $C_{33}H_{23}N_5$
$=C(NH)(NC_{10}H_7)\begin{matrix}CNH\\CN(C_{10}H_7).\end{matrix}$ (?)

Dieſer Körper iſt dem oben beſprochenen Analogon in Bildung und Ausſehen ganz gleich. Er entſteht 1) durch Kochen einer Löſung von Dicyandiβnaphtylguanidin mit βNaphtylaminchlorhydrat (die freie Baſe wirkt aber nicht ein!) 2) durch Kochen einer Löſung von αDicyantriβnaphtylguanidin mit βNaphtylaminchlorhydrat, 3) durch Kochen einer Löſung von αDicyantriβnaphtylguanidin mit Anilinchlorhydrat. Bei Zuſatz des Salzes färbt ſich die Flüſsigkeit ſchön carmoiſinroth, man ſieht, wie ſich dieſelbe mit einer voluminöſen, ſeidenartig ausſehenden Ausſcheidung durchſetzt, kocht dann noch einige Minuten, ſetzt alkoholiſches Ammoniak hinzu und kocht wieder kurze Zeit, damit man ſicher iſt, nur freie Baſe zu erhalten. Dann läſst man abkühlen und filtrirt ab. Nach zweimaligem Umkryſtalliſiren aus Aceton iſt der Körper genügend rein.

βDicyantriβnaphtylguanidin ſcheint, wenn auch nur ſehr undeutlich, zu kryſtalliſiren. Es iſt von gelb-rother Farbe, ſchmilzt über 205° allmählich, nachdem er ſich zerſetzt hat.

Es iſt unlöslich in Waſſer und Aether, in Alkohol ziemlich ſchwer löslich — und zerſetzt ſich beim Kochen mit demſelben — in Eiseſſig iſt es leicht löslich, wird aber auch von demſelben angegriffen; in Aceton iſt es ziemlich leicht löslich. Dasſelbe dient am Beſten zum Umkryſtalliſiren.

Die Subſtanz von Analyſe I war nach der 1., die von Analyſe II. nach der 3. Methode gewonnen.

I. 0,1714 gr ergaben 0,5103 gr CO_2 = 0,1392 gr = 81,21% C und 0,0756 gr H_2O = 0,0084 gr = 4,78% H.

II. 0,2942 gr ergaben 0,8717 gr CO_2 = 0,2378 gr = 80,83% C und 0,1292 gr H_2O = 0,0144 gr = 4,89% H.

Berechnet für $C_{33}H_{23}N_5$:			Gefunden: I.		II.
C_{33}	396	80,98%	C	81,21%	80,83%
H_{23}	23	4,7 %	H	4,78%	4,89%

Durch dieſen Verſuch wird beſtätigt, daſs wirklich αCyanguanidine unter der Einwirkung von gewiſſen Salzen in die βCyanguanidine übergehen. Landgrebe hatte dies zwar behauptet, aber nicht durch eine unantaſtbare Analyſe bewieſen. Er gab nur eine Platinbeſtimmung an, die auch für Subſtitution anſtatt der Umlagerung gepaſst hätte. Das durch Umlagerung erhaltene βDicyantriphenylguanidin ſchien zwar mit dieſem identiſch; es war aber nicht bis zur Evidenz nachgewieſen, daſs es nicht das noch unbekannte βDicyantolyldiphenylguanidin war. Das Reſultat meiner Analyſe II ſpricht jedoch lebhaft dagegen. Die Reaction des ſalzſauren Anilins auf Dicyandinaphtylguanidin erzeugte zweifellos βDicyandinaphtylphenylguanidin. Es war aber nicht möglich, dieſen Körper in reiner Qualität zu gewinnen.

Verſuche zur Gewinnung des Monoβnaphtylguanidin $C_{11}H_{11}N_3$.

Wie oben erwähnt, ſind die einfach ſubſtituirten Guanidine wenig bekannt, Ich habe in verſchiedener Weiſe ihre Gewinnung erſtrebt. Die bezüglichen Verſuche gingen mit Aus-

nahme des letzten von Cofiners [1]) Monoβnaphtylthioharnſtoff aus.

Verſuch I. Nach Feuerleins Angaben (cf. Seite 26) entſchwefelte ich 10gr des Mono βnaphtylſulfoharnſtoffs in alkoholiſch-kaliſcher Löſung mit Bleioxyd unter Einleiten von trocknem Ammoniakgas. Es reſultirten farbloſe, (bis 260°) nicht ſchmelzende Blättchen, die in Alkohol mäſsig leicht löslich waren. Aus ihren analytiſchen Daten konnte ich kein Reſultat herausrechnen.

0,2460gr ergaben 0,6490gr CO_2 = 0,1770gr C = 75,64 % C und 0,1230gr H_2O = 0,0137gr H = 5,85 % H.

0,2340gr ergaben bei 744,4mm B. und 18° C 30ccm N. = 14,84 % N.

Berechnet für:	für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}N_3$	$C_{11}H_8N_2$	
C_{11} : 132 : 71,35 %	C_{11} : 132 : 78,57 %	C = 75,64 %
H_{11} : 11 : 5,95 %	H_8 : 8 : 4,76 %	H = 5,85 %
N_3 : 42 : 22,7 %	N_2 : 28 : 16,67 %	N = 14,84 %

Zum Vergleich habe ich noch die Zahlen für Cyannaphtylimid $C_{11}H_8N_2$ angegeben. Um die Beſtändigkeit des Körpers zu prüfen, der möglicher Weiſe ein Gemiſch von Guanidin und Cyanimid war, erhitzte ich ihn längere Zeit für ſich an der Luft auf 160°. Dabei blieb er unverändert und verlor nicht an Gewicht.

Verſuch II. Ich wiederholte den vorigen Verſuch unter Fortlaſſung des Kalizuſatzes, der möglicherweiſe die Reaction complizirt hatte. Es reſultirte jedoch nur in geringer Ausbeute ein ganz verharztes Product, aus dem ſich keine Krystalle gewinnen lieſsen. Wiederholte Darſtellung lieferte kein beſſeres Reſultat. Allmählich, nach häufigem Löſen in Alkohol, ſchied ſich ein etwas beſſer ausſehender Körper aus, jedoch in ſo geringer Menge, daſs die Analyſe desſelben nicht möglich

[1]) Cofiner, Berichte deutſch. chem. Geſ. XIV, 61.

war. Ich vermuthe, dafs das Harz, welches ſich gegen Säuren ziemlich paſſiv verhielt, Naphtylcyanimid und der daraus entſtandene Körper ſein Polymeres, das Trinaphtylmelamin war.

Verſuch III. Es war nicht unmöglich, dafs, wenn ich Queckſilberchlorid zur Entſchwefelung anwandte (vgl. die Analogie bei Bernthſen, ſ. o. Seite 15), ſich dieſes mit Ammoniak zu einer Amidverbindung, dem unſchmelzbaren weifsen Präcipitat $NHgH_2Cl$ verbände und dadurch der Proceſs in gewünſchter Weiſe verliefe. Allein auch hier wurde nur wieder eine ſehr geringe Ausbeute erzielt und das Product liefs ſich — ſelbſt durch Darſtellung des Chlorhydrates — nicht in eine brauchbare Form bringen. Es reſultirten nur ſehr ſchmutzige, weifse Kryſtalle, deren Reinigung durch Umkryſtalliſiren aus Alkohol nicht gelang.

Vielleicht wäre die Durchführung dieſer Reaction möglich, wenn man den Präcipitat fertig gebildet anwendete. Es iſt jedoch zu empfehlen, dann zunächſt in niederen Reihen zu arbeiten, da die Naphtalinkörper wenig geeignet ſind zum Studium dieſer Reaction; der Sulfoharnſtoff iſt zu ſchwer löslich. Deshalb war auch der folgende

Verſuch IV vergeblich. Da vielleicht die Hitze ſchädlich gewirkt hatte ſchüttelte ich den Sulfoharnſtoff mit friſch gefälltem Queckſilberoxyd und alkoholiſchem Ammoniak mehrere Stunden lang und nach 2tägigem Stehen von Neuem. Eine Entſchwefelung war zwar eingetreten; ein Product konnte nicht gefafst werden.

Verſuch V. Bekanntlich reagiren die Imidoäther leicht mit Ammoniak und Aminen. Es war deshalb zu hoffen, dafs der Naphtylcarbaminthioäther bei geeigneter Behandlung mit Ammoniak das gewünſchte Guanidin geben werde. Ich ſtellte jenen deshalb dar, indem ich Jodaethyl auf den Thioharnſtoff einwirken liefs. Es bildete ſich mit Leichtigkeit das jodwaſſerſtofffaure Salz des Aethers, aus dem durch Natriumcarbonat dieſer ſelbſt iſolirt wurde. Er ſpaltete ſchon bei

gewöhnlicher Temperatur ziemlich ſtark Mercaptan ab und wurde deshalb ſchnell weiter verarbeitet, indem er in alkoholiſchem Ammoniak gelöſt und darin Stunden lang lebhaft gekocht wurde. Fortwährend entwich Mercaptan. Aus der Flüſsigkeit wurde aber wiederum nur ein Harz gewonnen, das nicht in eine brauchbare Form übergeführt werden konnte.

Vielleicht würde dieſer Verſuch gelingen, wenn man den Aether längere Zeit bei mäſsiger Temperatur mit Ammoniak in Berührung erhält. Dazu fehlte mir leider die Zeit.

Verſuch VI. Nach E. Erlenmeyer (ſ. o.) wollte ich dann das Mononaphtylguanidin aus Cyanamid und Naphtylaminchlorhydrat erreichen Ich lieſs deshalb dieſe Componenten 3 Wochen lang bei einer ſehr hohen Zimmertemperatur (20—40°C) in alkoholiſcher Löſung aufeinander wirken. Es zeigte ſich aber auch dann, ſogar nachdem ich das Gemiſch einige Zeit lebhaft gekocht hatte, dass gar keine Reaction eingetreten war. Es lieſs ſich daraus alles Naphtylamin wieder gewinnen. Dasſelbe wurde an ſeinem ganzen Ausſehen und Schmelzpunct erkannt.

Die Verſuche zur Darſtellung des „Mono βnaphtylguanidin“ haben demnach kein poſitives Reſultat ergeben.

Vorſtehend beſchriebene Experimentalarbeit wurde im Laufe des vorigen und Anfang dieſes Jahres im Berliner Univerſitätslaboratorium auf Anregung und unter Leitung des Herrn Profeſſor A. W. Hofmann ausgeführt.

München, S. S. 83.